

15

(11)特許出願公開番号

特開2000-214130

(P2000-214130A)

(43)公開日 平成12年8月4日(2000.8.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード・(参考)

G O I N 27/416  
27/419

G O I N 27/46

3 3 1

327C

3 2 7 N

327P

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全13頁)

(21)出願番号 特願平11-285900

(22)出願日 平成11年10月6日(1999.10.6)

(31)優先権主張番号 特願平10-325047

(32)優先日 平成10年11月16日(1998. 11. 16)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(71)出願人 000004695

株式会社日本自動車部品総合研究所

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(72)発明者 杉山 富夫

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

(74)代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰

## 最終頁に続く

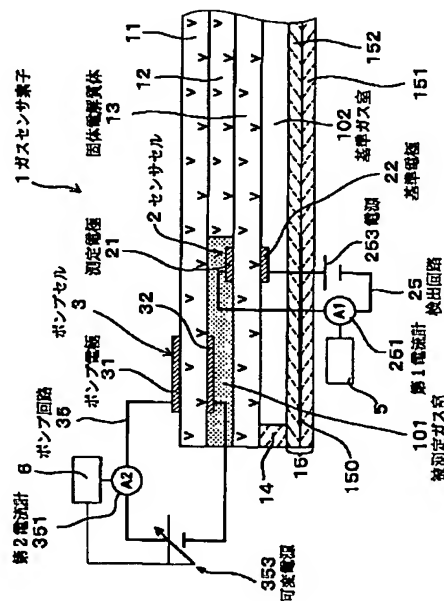
(54) 【発明の名称】 ガス濃度測定方法

(57) 【要約】

【課題】 被測定ガス中の特定ガス濃度と共に酸素ガス濃度を測定することが出来るとともに、センサ素子の構造をより簡単にすることができるガス濃度測定方法を提供すること。

【解決手段】 センサセル２とポンプセル３とを有し、センサセル２は第１電流計２５１と電源２５３とを備えた検出回路２５に接続されていると共に、ポンプセル３は第２電流計３５１と可変電源３５３とを備えたポンプ回路３５に接続されているガスセンサ素子１を用いて、第２電流計３５１の検出値より被測定ガス中の酸素ガス濃度を測定し、得られた酸素ガス濃度値より可変電源３５３を制御すると共に、第１電流計２５１の検出値より被測定ガス中の特定ガス濃度を測定する。

(圖 1)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質体と、該固体電解質体の表面に設けられ、被測定ガス室に面した測定電極と基準ガス室に面した基準電極とからなるセンサセルと、また、固体電解質体と該固体電解質体の表面に設けられた一対のポンプ電極とからなると共に被測定ガス室に面して配置されたポンプセルとを有し、上記センサセルは第1電流計と電源とを備えた検出回路に接続されていると共に、上記ポンプセルは第2電流計と可変電源とを備えたポンプ回路に接続されているガスセンサ素子を用いて、上記第2電流計の検出値より被測定ガス中の酸素ガス濃度を測定し、得られた酸素ガス濃度値より上記可変電源を制御すると共に、上記第1電流計の検出値より被測定ガス中の特定ガス濃度を測定することを特徴とするガス濃度測定方法。

【請求項2】 請求項1において、上記ガスセンサ素子における上記被測定ガス室は1つの空間部により構成されると共に気孔率3～30%の多孔質体にて充填されていることを特徴とするガス濃度測定方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、酸素ガス濃度と共に特定ガス濃度を測定する測定方法に関する。

【0002】

【従来技術】自動車等の排ガスによる大気汚染は現代社会に深刻な問題を引き起こしており、排ガス中の公害物質に対する浄化基準法規が年々厳しくなっている。そのため、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等に対するより精密な燃焼制御、またエンジン排気系等に設置した触媒コンバータによる排ガス中の公害物質のさらなる低減の検討が進められている。

【0003】米国のOBD-II規制では、触媒コンバータ中の排ガスを浄化するための触媒が適切な状態にあるかどうかを判定する機能をエンジンの燃焼制御系などが備えることを要求している。これに対して、従来、2本の酸素センサを用いたモニターシステム等が導入されている。

【0004】しかしながら、酸素センサを使用する方法は、直接排ガス中の公害物質の寡多を正確に測定する方法ではない。この方法は、エンジンにおける空燃比を適切な状態に維持することで、触媒コンバータによる排ガスの浄化効率を高めようとする方法である。つまり、浄化効率を高めて公害物質を排ガス中から低減しようとする間接的な方法であった。

【0005】もし、エンジンの燃焼制御系や触媒モニター等において、NO<sub>x</sub>（例えばNO、NO<sub>2</sub>等の窒素酸化物）ガス濃度を直接的に検出することができれば、排ガス中より公害物質を低減するという目的に対して、より正確で効果的なアプローチが期待できる。以上のような背景から、近年、排ガス中のNO<sub>x</sub>ガス濃度を測定す

るためのセンサ素子として、図16に示すようなガスセンサ素子が提案されていた（特開平8-271476号）。

【0006】このガスセンサ素子9は拡散抵抗として機能する拡散通路920で結ばれた第1の内部空所921と第2の内部空所922とを有する。導入路910より被測定ガスが第1の内部空所921に導入され、ここにおいて被測定ガス中の酸素量が制御される。次いで、酸素量が制御された被測定ガスが拡散通路920を通して第2の内部空所922に導かれ、第2の内部空所922の雰囲気中に存在する被測定ガス中のNO<sub>x</sub>ガス濃度が測定される。

【0007】第1の内部空所921における被測定ガス中の酸素量を制御する方法として、上記ガスセンサ素子9には次のような方法が採用されている。即ち、第1の内部空所921内には酸素分圧検出用の参照電極821を有する参照セル82と、酸素ポンプセル81用のポンピング電極811、812が設けてあり、参照セル82により検出された酸素分圧に基づいて、ポンピング電極811、812間への通電量を制御する。これにより、第1の内部空所921内の雰囲気中の酸素分圧を制御することができる。なお、同図における符号925は基準ガス室で、ここに設けてある基準電極820は参照セル82の基準電極であると共に以下に示すセンサセル83の基準電極でもある。また、符号91、93は酸素イオン導電性の固体電解質体である。

【0008】第2の内部空所922内にはNO<sub>x</sub>ガス測定用のセンサ電極831を持つセンサセル83が設けてある。このセンサ電極831によって被測定ガス中のNO<sub>x</sub>ガス濃度を測定する。以上により、被測定ガス中の酸素分圧、すなわち酸素ガス濃度と共にNO<sub>x</sub>等の特定ガス濃度を測定することができる。

【0009】

【解決しようとする課題】しかしながら、従来技術にかかるガスセンサ素子での被測定ガス中の酸素量制御方法には次のような問題がある。つまり、酸素量制御のために参照電極と酸素のポンピング電極という2種の異なる機能を有する電極を合わせ持つ必要があり、それだけセンサ素子の構造が複雑となってしまふ。

【0010】本発明は、かかる従来の問題点を鑑みてなされたもので、被測定ガス中の特定ガス濃度と共に酸素ガス濃度を測定することが出来るとともに、センサ素子の構造をより簡単にすることができるガス濃度測定方法を提供しようとするものである。

【0011】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、固体電解質体と、該固体電解質体の表面に設けられ、被測定ガス室に面した測定電極と基準ガス室に面した基準電極とからなるセンサセルと、また、固体電解質体と該固体電解質体の表面に設けられた一対のポンプ電極とからなると共に

被測定ガス室に面して配置されたポンプセルとを有し、上記センサセルは第1電流計と電源とを備えた検出回路に接続されていると共に、上記ポンプセルは第2電流計と可変電源とを備えたポンプ回路に接続されているガスセンサ素子を用いて、上記第2電流計の検出値より被測定ガス中の酸素ガス濃度を測定し、得られた酸素ガス濃度値より上記可変電源を制御すると共に、上記第1電流計の検出値より被測定ガス中の特定ガス濃度を測定することを特徴とするガス濃度測定方法にある。

【0012】本発明にかかる測定において、ポンプセルに対する電圧の印加はポンプ回路の可変電源が行い、また該ポンプ回路には第二電流計が設けてある。ポンプセルに電圧を印加することで被測定ガス室中の酸素ガスがポンプ電極表面でイオン化し、固体電解質体を通じて被測定ガス室外へ放出される。

【0013】ところで、ポンプセル電流とポンプセル印加電圧との関係を記載したのが図7である。ポンプ電流は電圧が小さいと電圧に比例して電流が大きくなるが、あるところから電流が変わらなくなる（限界電流値）。この状態がしばらく続いた後、更に電圧が大きくなると再び電圧に比例して電流が大きくなる。この電圧-電流の特性の曲線は図7に示すごとく、酸素ガス濃度に対応して変化し、酸素ガス濃度が減少すると左斜下に移動する。

【0014】従って、ポンプセルに対し第2電流計が限界電流値を示すよう可変電源から電圧を印加し、被測定ガス中の酸素量を理論空燃比となるように酸素ガスを室外へ放出する。これにより室内の酸素量をおよそ $10^{-5}$  atm程度まで常に一定に容易に減少させることができる。更に、限界電流値の値は図7から酸素ガス濃度に比例するから、被測定ガス室に導入された被測定ガス中の酸素ガス濃度の測定を同時に行うことができる。

【0015】また、センサセルに対する電圧の印加は検出回路の電源が行い、また該検出回路には第1電流計が設けてある。センサセルに電圧を印加することで被測定ガス中の特定ガスが測定電極上で還元され酸素イオンを生じ、測定電極及び基準電極には電圧が印加されていることから被測定ガス中の特定ガス濃度に応じたイオン電流がセンサセルにおける固体電解質体に流れることとなる。

【0016】このイオン電流はセンサセルに接続された検出回路を流通するため、該検出回路における第1電流計にて測定することができる。そして、このイオン電流は図8に示すごとく、特定ガス濃度に応じて変化するため、第1電流計の値から特定ガス濃度を測定することができる。また、上述したごとく、ポンプセルで既に被測定ガスから酸素ガスがほぼ抜き取られているため、上記センサセル上でイオン化するのは特定ガス由来の酸素のみである。従って、第1電流計の値は特定ガス濃度に対応する。

【0017】このように、本発明にかかる測定方法によれば、従来と異なりポンプセルとセンサセルだけで特定ガスの濃度と共に酸素ガス濃度を測定することができるため、ガスセンサ素子の構造を簡単とすることができる。

【0018】以上、本発明によれば、被測定ガス中の特定ガス濃度と共に酸素ガス濃度を測定することが出来るとともに、センサ素子の構造をより簡単とすることができるガス濃度測定方法を提供することができる。また、センサ素子の構造が簡単となるためガスセンサ素子の製造を容易とすることができる。更に、電極の数を減らすことができるため、高価な貴金属材料の使用量を減らすこともでき、コスト削減も実現できる。

【0019】なお、本発明の測定方法で用いるガスセンサ素子のセンサセルにおける測定電極の種類を変更することで各種の特定ガス濃度を測定できる。例えば、NOxに対して活性な電極を使用することでNOxセンサ素子を得ることができる。つまり、測定電極において、NOxが接触することにより該NOxを窒素イオンと酸素イオンとに分解する作用を有する物質にて構成することが好ましい。

【0020】こうすることで、分解された酸素イオンが固体電解質体を流通するイオン電流となるが、この電流値を測定すればNOx濃度に比例する値を得ることができる。よってNOxセンサ素子として機能するのである。それ以外には、CO、HC、H<sub>2</sub>O等の濃度を測定する素子が得られるため、本発明にかかる測定方法をこれらのガス濃度測定に適用することができる。

【0021】本発明において用いるガスセンサ素子において、被測定ガスに面する上記ポンプ電極は、特定ガスに対して不活性な物質より構成する必要がある。上述するごとく、上記ガスセンサ素子では特定ガスを分解して生成された酸素イオンの量によって特定ガス濃度を測定している。従って、ポンプセルでの特定ガスの消費を防止しなくては、正確な特定ガス濃度の測定ができなくなる。

【0022】また、上記ポンプセルは被測定ガス室に面して配置されると共にガスセンサ素子の外部に面して配置することができる（図1参照）。また、上記ポンプセルは被測定ガス室に面すると共に、基準ガス室に面して配置することもできる（図14参照）。

【0023】請求項2記載の発明は、上記ガスセンサ素子における上記被測定ガス室は1つの空間部により構成されると共に気孔率3～30%の多孔質体にて充填されていることが好ましい。本発明において用いたガスセンサ素子の被測定ガス室は、ただ1つの空間部よりなる単純な形状であり、また中実であるため、製造時などにおいても被測定ガス室の形状を容易に維持することができ、変形や寸法狂い等が生じ難い。よって、このような素子を用いた本発明にかかる測定方法によれば、精度の

高い測定を行うことができる。

【0024】また、本発明にかかる測定方法で用いたガスセンサ素子は、上述したとき、被測定ガス室が多孔質体にて充填されているため、被測定ガスの拡散が多孔質体中において発生することとなる。よって、被測定ガスの拡散がクヌーセン拡散と分子拡散とが混じりあった拡散となり、温度依存性が小さくなる。このため、温度に依存しない測定を行うことができる。

【0025】以上、これらによれば、測定精度が高く、測定精度に温度依存性が少ないガス濃度測定方法を提供することができる。

【0026】

【発明の実施の形態】実施形態例1

本発明の実施形態例にかかるガス濃度測定方法及びこれに用いるガスセンサ素子の構造について、図1～図8を用いて説明する。なお、本例のガス濃度測定方法は、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ ガス濃度を測定する方法である。

【0027】本例で用いたガスセンサ素子1は、図1に示すごとく、固体電解質体13と、該固体電解質体13の表面に設けられ、被測定ガス室101に面した測定電極21と基準ガス室102に面した基準電極22とからなるセンサセル2と、また、固体電解質体11と該固体電解質体11の表面に設けられた一対のポンプ電極31、32とからなると共に被測定ガス室101に面して配置されたポンプセル3とを有し、上記センサセル2は第1電流計251と電源253とを備えた検出回路25に接続されていると共に、上記ポンプセル3は第2電流計351と可変電源353とを備えたポンプ回路35に接続されている。

【0028】このようなガスセンサ素子1を用いて、上記第2電流計351の検出値より被測定ガス中の酸素ガス濃度を測定し、得られた酸素ガス濃度値より上記可変電源353を制御すると共に、上記第1電流計251の検出値より被測定ガス中の特定ガス濃度を測定する。そして、上記被測定ガス室101は1つの空間部により構成されると共に多孔質体にて充填されている。

【0029】以下に詳細に説明する。図1に示すごとく、本例のガスセンサ素子1は積層型の素子であり、固体電解質体11、12、13と絶縁基板14とヒータ15とよりなる。固体電解質体基板11には一対のポンプ電極31、32よりなるポンプセル3が設けてあり、上記ポンプ電極32は被測定ガス室101と対面している。固体電解質体11、12、13により囲まれた空間部に気孔率12%の多孔質体を充填することで被測定ガス室101が構成されている。この多孔質体は、被測定ガスのある拡散抵抗のもとで被測定ガス室101に導入し、センサセル2にかかる測定電極21の近傍まで拡散させるために設けてある。

【0030】また、上記固体電解質体13には測定電極21と基準電極22とが設けてあり、これらによってセ

ンサセル2が構成されている。上記センサセル2における測定電極21は白金よりなる電極であり、センサセル2に電圧を与えることで、該測定電極21は $\text{NO}_x$ を分解して窒素イオンと酸素イオンを生成し、該酸素イオンを基準ガス室102に対しポンピングすることができる。つまり、測定電極21は $\text{NO}_x$ に対して活性な電極である。また、上記基準電極22も白金より構成されているが、金-白金電極で構成することもできる。

【0031】また、上記ポンプセル3における一対のポンプ電極31、32は $\text{NO}_x$ を分解しない金-白金電極よりなる。ポンプセル3は、適当な電圧を与えることで、被測定ガス室101から外部へ、またはその逆方向へ、酸素イオンをポンピングすることができる。

【0032】また、図2に示すごとく、ポンプセル3のポンプ電極31には、電圧印加用のリード部311が設けてある。なお、図1、図2においては図示を略したが、センサセル2の測定電極21、基準電極22、ポンプセル3のもう一つのポンプ電極32についても同様に電圧印加用、または出力取出用のリード部や端子部が設けてある。

【0033】また、固体電解質体13に対し、スペーサ14を介してヒータ15が積層されている。そして、固体電解質体13、スペーサ14、ヒータ15により囲まれた空間部が基準ガス室102となる。上記ヒータ15はヒータ基板151と該ヒータ基板151に設置された白金を含む発熱体150とよりなり、該発熱体150は被覆基板152により被覆されている。

【0034】また、上記ヒータ基板151に対しても、発熱体150に電力を供給するためのリード部（図示略）が設けられている。また、上記発熱体150はセンサセル2における測定電極21、基準電極22、ポンプセル3におけるポンプ電極31、32を投影的に見たとき、これらを覆うことができるよう設けることが好ましい。各電極21、22、31、32は活性温度に加熱することで、はじめてポンピングや $\text{NO}_x$ の分解などの機能を発揮することができるのである。このため、上記ヒータ15により効率的にこれらの電極21、22、31、32を加熱するために、このような構成としたのである。

【0035】次に、本例のガスセンサ素子1の製造方法について説明する。まず、固体電解質体11、12、13用のジルコニア生シートの作製につき説明する。6モル%のイットリアと94モル%のジルコニアとよりなる平均粒径が0.5 $\mu\text{m}$ のイットリア部分安定化ジルコニア100部（重量部、以下同じ）、 $\alpha$ -アルミナ1部、PVB（ポリビニルブチラール）5部、DBP（ディブチルフタレート）10部、エタノール10部、トルエン10部よりなるセラミック混合物を準備した。次いで、上記セラミック混合物をボールミル中で混合し、得られたスラリーをドクターブレード法にて乾燥厚みが0.3

mmであるシート成形体に成形した。

【0036】上記シート成形体を5×70mmの長方形に切断し、ポンプセル3のポンプ電極32用の印刷部を1～10wt%の金添加白金とジルコニア10wt%よりなるペーストを用いて印刷形成した。一方、ポンプ電極32と対向する位置に設けたポンプ電極31、該ポンプ電極31、32に接続される各リード部等となる印刷部を10wt%ジルコニア添加白金ペーストを用いてスクリーン印刷にて形成した。これが固体電解質体11用の生シートとなる。

【0037】また、上記シート成形体を5×70mmの長方形に切断し、先端がコの字になるよう2×15mmの空間部を設けた。これが固体電解質体12用の生シートとなる。

【0038】また、上記シート成形体を5×70mmの長方形に切断し、測定電極21用の印刷部を10wt%ジルコニア添加白金ペーストを用いて印刷形成した。一方、上記測定電極21、上記基準電極22に接続される各リード部等となる印刷部を10wt%ジルコニア添加白金ペーストを用いてスクリーン印刷にて形成した。これが固体電解質体13用の生シートとなる。

【0039】次に、スペーサー14、ヒータ基板151、被覆基板152用のアルミナ生シートの作製につき説明する。平均粒径0.3μmのα-アルミナ98部、6モル%イットリア部分安定化ジルコニア3部、PVB10部、DBP10部、エタノール30部、トルエン30部よりなるセラミック混合物を準備した。次いで、このセラミック混合物をボールミル中で混合し、得られたスラリーをドクターブレード法にて乾燥厚みが0.3mmとなるシート成形体に成形した。

【0040】上記シート成形体を5×70mmの長方形に切断し、先端が閉じたコの字となるように2×65mmの空間部を設けた。これがスペーサー14用の生シートとなる。また、上記シート成形体を5×70mmの長方形に切断し、90wt%の白金と10wt%のアルミナが含まれるペーストを用いて、発熱体150や該発熱体150に通電するためのリード部等を構成する印刷部をスクリーン印刷法により形成した。これがヒータ基板151用の生シートとなる。また、被覆基板152用の生シートを上記シート成形体を5×70mmで切断して、作製する。

【0041】次に、上記被測定ガス室101に充填した多孔質体の製造方法について説明する。バインダーとしてPVB10部、可塑剤としてDBP5部、消泡剤としてスパン1部、溶剤としてテレビネオール50部、アルミナ粉100部を混合し、三本ロールに20回通すことでアルミナペーストを作製した。

【0042】そして、上記各生シートを積層して積層体を構成する。この方法について説明する。まず、固体電解質体12用の生シートと固体電解質体13用の生シ

トとを80度にて熱圧着して積層する。次いで、上記アルミナペーストをスクリーン印刷法にて固体電解質体12の空間に充填し、被測定ガス室101となる部分を作製する。その後、残りの生シートを図1に示す通り、順次積層圧着して積層体を得た。以上の方法で得られた積層体を大気中1500℃にて1時間で焼成した。これにより、本例にかかるガスセンサ素子1を得た。

【0043】次に、上記ガスセンサ素子1による特定ガス濃度及び酸素ガス濃度の測定方法を以下のブロック図等を用いて説明する。図3に示すごとく、ガスセンサ素子1において、ポンプセル3には酸素ガス濃度検出手段6が接続され、センサセル2には特定ガス濃度検出手段5が接続されている。両検出手段5、6は共に制御回路4の一部である。そして、それぞれの検出手段5、6より発せられた信号1S、2Sが酸素ガス濃度の出力となり、NOxガス濃度の出力となる。

【0044】次に、上記制御回路4について詳細を説明する。図4に示すごとく、ガスセンサ素子1におけるポンプ電極32と測定電極21とはアースされることで、共通電位Va（GND）に保持されている。そして、酸素ガス濃度検出手段6は、ポンプセル3に対する印加電圧をコントロールするポンプセル印加電圧指令回路61と該ポンプセル印加電圧指令回路61からの指令電圧Vbが非反転入力端子に入力される増幅回路62と、酸素ガス濃度に応じて流れるポンプセル電流を検出するための抵抗63とより構成されている。

【0045】上記増幅回路62からの出力は、抵抗63の一方の端子631に対し入力されている。また、同じ端子631に対して、酸素ガス濃度に応じた電流を検出するための端子633も接続されている。また、端子633の電圧はVdである。

【0046】上記抵抗63の他方の端子632は、ガスセンサ素子1のポンプ電極31に接続されている。また、同じ端子632は、増幅回路62の反転入力端子に入力されると共に酸素ガス濃度に応じた電流を検出する端子634にも接続されている。また、端子634は、増幅回路62の非反転入力端子に入力されるポンプセル印加電圧指令回路61からの指令電圧であるVbと同一電圧である。

【0047】従って、ポンプセル印加電圧指令回路61からの指令電圧Vbがポンプセル3に対する印加電圧として印加される。そして、酸素ガス濃度に応じて流れるポンプセル電流を検出する抵抗63の増幅回路62側の電圧Vdとポンプセル3側の電圧Vbとの差及びポンプセル電流を検出する抵抗63の抵抗値より、ポンプセル電流が次の式の通り得ることができる。

$$(\text{ポンプセル電流 } I_p) = (V_d - V_b) / R_{63}$$

ここにR63は抵抗63の抵抗値である。そして、このポンプセル電流が酸素ガス濃度に対応する。

【0048】また、特定ガス濃度検出手段5は、センサ

セル2の印加電圧をコントロールするセンサセル印加電圧指令回路51と該センサセル印加電圧指令回路51からの指令電圧Vcが非反転入力端子に入力される増幅回路52と、NOxガス濃度に応じて流れるセンサセル電流を検出するための抵抗53とより構成されている。

【0049】上記増幅回路52の出力は、センサセル電流を検出する抵抗53の一方の端子531に接続され、同端子531はNOxガス濃度に応じた電流を検出する端子533に接続されている。また、端子533の電圧はVeである。

【0050】また、上記抵抗53のもう片方の端子532はガスセンサ素子1の基準電極22に接続され、増幅回路52の反転入力端子に入力されると共に、NOxガス濃度に応じた電流を検出する端子534にも接続される。同端子534は、増幅回路52の非反転入力端子に入力されるセンサセル印加電圧指令回路51からの指令電圧であるVbと同一電圧である。

【0051】従って、センサセル印加電圧指令回路51からの印加電圧信号Vcがセンサセル2の印加電圧として印加され、NOxガス濃度に応じて流れるセンサセル電流を検出する抵抗53の増幅回路52側の電圧Veとセンサセル2側の電圧Vcの差及びセンサセル電流を検出する抵抗53の抵抗値より、センサセル電流が次の式の通り得ることができる。

$$(\text{センサセル電流 } I_s) = (V_e - V_c) / R_{53}$$

ここにR53は抵抗53の抵抗値である。そして、このセンサセル電流がNOxガス濃度に対応する。

【0052】次に、ポンプセル印加電圧指令回路61及びセンサセル印加電圧指令回路51の具体的な構成について説明する。両指令回路51、61は、図6に示すごとく、マイクロコンピュータ66、A/Dコンバータ65、D/Aコンバータ67により実現することができる。また、両指令回路51、61の具体的な作動について、図5を用いて説明する。

【0053】図5に示すごとく、ステップ581、582で酸素ガス濃度に応じてポンプセル3に流れる電流を検出する抵抗63の両端子631、632における電圧Vd、Vbを読み込む。具体的には、図4～図6に示すごとく、ポンプセル電流を検出する抵抗63の一方の端子631の電圧VdをA/D1においてマイクロコンピュータ66に読み込み、抵抗63の他方の端子632の電圧VbをA/D2においてマイクロコンピュータ66に読み込む。

【0054】次に、図5に示すごとく、ステップ583、584で、NOxガス濃度に応じてセンサセル2に流れる電流を検出する抵抗53の両端子531、532における電圧Ve、Vcを読み込む。具体的には、図4～図6に示すごとく、センサセル電流を検出する抵抗53の一方の端子531の電圧VeをA/D3においてマイクロコンピュータ66に読み込み、他方の端子532

の電圧VcをA/D4においてマイクロコンピュータ66に読み込む。

【0055】図5に示すごとく、ステップ585でポンプセル3に流れる電流IpをVdとVb、抵抗63の抵抗値R63より算出する。続いて、ステップ586で、図7に示すとき、ポンプセル3に対する印加電圧特性線LX1を用いて、ポンプセル電流Ipに対応する目標印加電圧を求める(マップ演算する)。

【0056】なお、図7は横軸にポンプセルに対する印加電圧を、縦軸にポンプセルにおいて流れる電流をとって、酸素ガス濃度を違えることで得られたポンプセルの電圧-電流特性線である。印加電圧LX1と付された印加電圧特性線は各電圧-電流特性線に見られるフラット部分(限界電流値)の中央を酸素ガス濃度の異なる①～⑤の各曲線について連結することで得られた直線である。ただし、被測定ガス中には、酸素の他に測定すべきNOxがO<sub>2</sub>に比べかなり少ないが含まれているので、実際には図7に示したように、NOxの分解がない領域で目標印加電圧を設定しなければならない。更に、ステップ587において、目標印加電圧より新たなポンプセル印加電圧Vbを求め、これをD/A1より出力する。

【0057】次に、ステップ588において、センサセルに流れる電流IsをVe、Vc、R53より算出し、ステップ589で、図8に示すごとく、センサセルへの印加電圧特性線LX2を用いて、センサセル電流Isに対応する目標印加電圧を求める(マップ演算する)。

【0058】なお、図8は横軸にセンサセルに対する印加電圧を、縦軸にセンサセルにおいて流れる電流をとって、NOxガス濃度を違えることで得られたセンサセルの電圧-電流特性線である。印加電圧LX2と付された印加電圧特性線は各電圧-電流特性線に見られるフラット部分の中央をNOxガス濃度の異なる①～⑤の各曲線について連結することで得られた直線である。更に、ステップ590において、目標印加電圧より新たなセンサセル印加電圧Vbを求め、これをD/A2より出力する。以上により、酸素ガス濃度と共に、NOxガス濃度を測定することができる。

【0059】次に、本例にかかる作用効果について説明する。ポンプセル電流とポンプセル印加電圧との関係を記載したのが図7である。ポンプ電流は電圧が小さいと電圧に比例して電流が大きくなるが、あるところから電流が変わらなくなる(限界電流値)。この状態がしばらく続いた後、更に電圧が大きくなると再び電圧に比例して電流が大きくなる。この電圧-電流の特性の曲線は図7に示すごとく、酸素ガス濃度に対応して変化し、酸素ガス濃度が減少すると左斜下に移動する。

【0060】従って、ポンプセルに対し第2電流計が限界電流値を示すよう可変電源から電圧を印加し、被測定ガス中の酸素量を理論空燃比となるように酸素ガスを室外へ放出する。これにより室内の酸素量をおよそ10<sup>-6</sup>



atm程度まで常に一定に容易に減少させることができる。更に、限界電流値の値は図7から酸素ガス濃度に比例するから、被測定ガス室に導入された被測定ガス中の酸素ガス濃度の測定を同時に行うことができる。

【0061】また、センサセルに対する電圧の印加は検出回路の電源が行い、また該検出回路には第1電流計が設けてある。センサセルに電圧を印加することで被測定ガス中の特定ガスが測定電極上で還元され酸素イオンを生じ、測定電極及び基準電極には電圧が印加されていることから被測定ガス中の特定ガス濃度に応じたイオン電流がセンサセルにおける固体電解質体に流れることとなる。

【0062】このイオン電流はセンサセルに接続された検出回路を流通するため、該検出回路における第1電流計にて測定することができる。そして、このイオン電流は図8に示すごとく、特定ガス濃度に応じて変化するため、第1電流計の値から特定ガス濃度を測定することができる。また、上述したごとく、ポンプセルで既に被測定ガスから酸素ガスがほぼ抜き取られているため、上記センサセル上でイオン化するのには特定ガス由来の酸素のみである。従って、第1電流計の値は特定ガス濃度に比例する。

【0063】このように、本例にかかる測定方法によれば、従来と異なりポンプセルとセンサセルだけで特定ガスの濃度と共に酸素ガス濃度を測定することができるため、ガスセンサ素子の構造を簡単とすることができる。

【0064】以上、本例によれば、被測定ガス中の特定ガス濃度と共に酸素ガス濃度を測定することが出来るとともに、センサ素子の構造をより簡単にすることができるガス濃度測定方法を提供することができる。

【0065】更に、本例で用いたガスセンサ素子1は、被測定ガス室101は1つの空間部により構成されると共に気孔率3～30%の多孔質体にて充填されており、中実である。よって、製造時や使用時などにおいて被測定ガス室101の形状を容易に維持することができ、変形や寸法狂い等が生じ難い。

【0066】そのため、ガスセンサ素子1の個々の特性のバラツキを減少させることができるため、個々の特性の変動を該ガスセンサ素子1を回路等に接続して調整する必要がない。よって、本例にかかるガスセンサ素子1によれば、製造コストを削減することができ、製造の手間を省くことができる。また、被測定ガス室101の形状にバラツキが少ないことから、本例によれば測定精度の高いガスセンサ素子を得ることができる（実施形態例2及び図10参照）。

【0067】また、被測定ガス室101が多孔質体により充填されており、本例のガスセンサ素子1においては、被測定ガスの拡散が多孔質体中において発生することとなる。よって、被測定ガスの拡散がクヌーセン拡散と分子拡散とが混じりあった拡散となり、温度依存性が

小さくなる。このため、本例によれば、測定精度が温度に依存し難いガスセンサ素子1を得ることができる（実施形態例2及び図11参照）。

【0068】更に、本例にかかるガスセンサ素子1において、センサセル2の測定電極21とポンプセル3のポンプ電極32とがそれぞれ被測定ガス室101に面して配置されている。ところで、ガスセンサ素子において、測定電極はNO<sub>x</sub>ガスに対して活性とする必要があるが、ポンプ電極は不活性とせねばならない。

【0069】本例によれば、ガスセンサ素子1を作製する場合、被測定ガス室101が多孔質体により充填されているため、ポンプ電極32を不活性とするために添加した成分等が揮発した場合であっても、これらの成分は多孔質体にはばまれて測定電極21に達することができなくなる。よって、測定電極21の被毒が防止できる。このため、本例によれば、より精度の高い測定が可能なガスセンサ素子を得ることができる。

【0070】実施形態例2

実施形態例1にかかるガスセンサ素子と図9に示す被測定ガス室が多孔質体で充填されていない構成のガスセンサ素子を作製し、両者の性能を比較した。試料1のガスセンサ素子1は、図1、図2に示され、被測定ガス室が多孔質体で充填されている。また、比較試料C1のガスセンサ素子99は、試料1のガスセンサ素子1と各電極の位置、面積、被測定ガス室、基準ガス室の幅や長さ等が同じである。ただし、図9に示すごとく、固体電解質体11のポンプセル3近傍に直径0.2mmのピンホール109を設け、また固体電解質体12には被測定ガス室101を作製するために、2×15mmの角穴を設けた。それ以外は、上述の試料1と同様の材料、作製手順を利用して作製した。

【0071】次に、試料1と比較試料C1を用いて、以下に示す方法でのNO<sub>x</sub>に対する特性を評価し、特性バラツキにつき調査した。特性バラツキの評価には出力バラツキを利用した。この出力バラツキは平均値に対する最大値、最小値の大きいものの差をとって、平均値にて割った物と定義した。つまり、{(最大値)－平均値}/平均値、または{(最小値)－平均値}/平均値のいずれかである。また、この測定は、特定のガスを流すことができる評価ベンチにて実施した。

【0072】なお、この測定における条件は、被測定ガスの温度が400℃、被測定ガスは、2000ppmのNOを含んだ5%のO<sub>2</sub>と95%のN<sub>2</sub>とよりなる。また、ガスセンサ素子の温度は750℃に保持して行った。以上にかかる測定を試料1、比較試料C1、各10本のガスセンサ素子に対して行った。この測定結果を図10に記載した。

【0073】また、上述した試料1と比較試料C1とを用いて、出力比の温度依存性について測定した。この出力比は750℃での値を基準にとり、差を750℃の値



にて割ったものを出力比を定義した。また、この測定は、上述と同様の方法にて実施した。なお、この測定における条件は、被測定ガスの温度が400℃、被測定ガスは、2000ppmのNOを含んだ5%のO<sub>2</sub>と95%のN<sub>2</sub>とよりなる。また、被測定ガスの流速は1.2リットル/分で、ガスセンサ素子の温度は650℃、700℃、750℃、800℃、850℃において行った。以上にかかる測定は試料1、比較試料C1、各5本のガスセンサ素子に対して行った。この結果を図11に記載した。

【0074】図10、図11より明らかであるが、試料1にかかるガスセンサ素子は、比較試料C1と比べて、出力のばらつきが小さく、出力の温度依存性が小さかった。また、図10にかかる測定が終了した後、使用したガスセンサ素子の内部をマイクロ観察したところ、本例にかかるガスセンサ素子（試料1）では被測定ガス室の形状変化が認められなかったが、比較試料C1では被測定ガス室の形状が維持されておらず、各素子においてバラバラであった。また、測定電極21には微量な金が検出された。よって、このような被測定ガス室の変形ならびに測定電極21の金による被毒が出力バラツキを発生させた大きな要因であると推定された。

【0075】また、図11にかかるような温度依存性が生じた原因については、ピンホールによる被測定ガスの拡散は、分子拡散が支配的であるためと思われる。分子拡散は拡散速度の温度依存性が強いからである。

#### 【0076】実施形態例3

実施形態例1に示したガスセンサ素子1を用い、実施形態例1に示したマイクロコンピュータを用いない他の測定方法について説明する。この方法は、図12に示すときハードウェアを用いる場合である。図12に示すとき、ポンプセル印加電圧指令回路6は、基準電圧回路611、増幅回路612、増幅回路の増幅率を決定する増幅抵抗615及び増幅抵抗616、ローパスフィルタを構成する抵抗613及びコンデンサ614、ポンプセル電流を検出する回路617より構成されている。

【0077】ポンプセル電流を検出する回路617の入力は、図4に示すポンプセル電流を検出する抵抗R63の両端子633、634が接続される。ポンプセル電流を検出する回路617で処理された電圧(V<sub>d</sub>-V<sub>b</sub>)は出力として増幅回路612の非反転入力端子に接続される。増幅回路612の反転入力端子は増幅率を決定する増幅抵抗615、ローパスフィルタのコンデンサ614のそれぞれ片側に接続される。

【0078】増幅率を決定する抵抗615のもう一つの端子は基準電圧回路611に接続され基準電圧が印加される。増幅回路612の出力端子は増幅回路612の増幅率を決定する増幅抵抗616のもう一つの端子に接続されると共に、ローパスフィルタの抵抗613の片側に接続される。ローパスフィルタの抵抗613のもう一つ

の端子はローパスフィルタのコンデンサ614の片側に接続され、ポンプ指令電圧V<sub>b</sub>として出力される。コンデンサ614のもう片側はGNDに接地される。

【0079】ポンプセル電流を検出する回路617ではポンプセル電流に相当する電圧V<sub>d</sub>-V<sub>b</sub>を出力し、増幅回路612では基準電圧回路611の電圧とポンプセル電流値(V<sub>d</sub>-V<sub>b</sub>)とを増幅抵抗615、616により比較増幅する。

【0080】その結果、図7に示す印加電圧特性線LX1に示す特性となる。ここで、基準電圧回路611は印加電圧特性線LX1のオフセット電圧(0mA時の印加電圧)を生成し、増幅回路612と増幅抵抗615、616は図7に示す印加電圧線LX1の傾き(ポンプセル電流増大に伴う印加電圧の増大)を生成する。

【0081】ローパスフィルタ(抵抗613とコンデンサ614)は、印加電圧特性線LX1がポンプセル電流増大に伴う印加電圧の増大する特性であることからポジティブフィードバックとなり、出力する印加電圧が発振するのを防止する目的で設置される。

【0082】以上のような構成及び作用によりハードウェアにより制御回路4を構成することもできる。なお、センサセルの印加電圧指令も同様な回路で実現できるため、こちらについては説明は省略した。

#### 【0083】実施形態例4

本発明にかかる測定方法で使用可能なガスセンサ素子の他の例として、図13に示すとき素子が挙げられる。このものは同図に示すごとく、ポンプ電極31の表面を保護層119で覆い、電極が排ガスの熱に直接さらされ、凝集等が発生しないように電極を保護する。また、本例にかかるガスセンサ素子1において、被測定ガスは被測定ガス室101の側面から導入されるが、この導入部となる部分に被毒物トラップ層129を設け、被測定ガス中の被毒物質から保護してある。

【0084】また、本例のガスセンサ素子1では、センサセル2が基準ガス室102と被測定ガス室101との間に設けてあり、ポンプセル3が被測定ガス室101と対面し、またポンプセル3の他方の面はガスセンサ素子1の外部と対面するよう配置されていた。図14に示すごとく、上記ガスセンサ素子1とは逆に、ポンプセル3が基準ガス室102と被測定ガス室101との間に設けてあり、センサセル2が被測定ガス室101と対面し、またセンサセル2の他方の面はガスセンサ素子1の外部と対面するよう配置することもできる。

【0085】ところで、本例にかかるガスセンサ素子1は、NO<sub>x</sub>検出用の測定電極21(図1参照)をNO<sub>x</sub>活性な電極で構成したが、後述するごとく測定電極21をNO<sub>x</sub>に不活性な電極で構成することもできる。つまり、測定電極21をポンプセル3のポンプ電極31、32と同様の金-白金を含有するNO<sub>x</sub>不活性電極より構成することができる。図15は、NO<sub>x</sub>不活性電極であ

る金-白金電極で測定電極21を構成した場合の $\text{NO}_x$ - $\text{O}_2$ - $\text{NO}_x$ 系の被測定ガスでのV-i特性を示す線図である。

【0086】同図より知れるごとく、センサセル2に対する印加電圧が小さい場合には $\text{NO}_x$ が分解されないため、酸素ポンピングによる電流が出力となる。この時の限界電流がcである。更に印加電圧を大きくした場合、 $\text{NO}_x$ 不活性電極といえども活性電極として機能するようになる。つまり、 $\text{NO}_x$ を分解して $\text{NO}_x$ 中の酸素をポンピングすることができるため、限界電流dが発生する。

【0087】よって、ポンプ電極32、測定電極21を、金-白金よりなる $\text{NO}_x$ 不活性電極で構成しても、印加電圧をそれぞれ図中a、bとすることで、ガスセンサ素子としての機能を果たすことができる。この場合、センサセル2のV-i特性における電圧aでの限界電流値はこのセル近傍の酸素量を示すものであるため、この電圧aでの電流値から残存酸素に基づくオフセット電流を推定でき、回路上でキャンセルできるというメリットもある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、ガスセンサ素子の構造を示す断面説明図。

【図2】実施形態例1における、ガスセンサ素子の平面図。

【図3】実施形態例1における、ガスセンサ素子と酸素ガス濃度検出手段と特定ガス濃度検出手段とを示すブロック図。

【図4】実施形態例1における、酸素ガス濃度検出手段と特定ガス濃度検出手段との詳細を示すブロック図。

【図5】実施形態例1における、酸素ガス濃度検出と特定ガス濃度検出にかかるフローを示す説明図。

【図6】実施形態例1における、マイクロコンピュータによるポンプセル印加電圧指令回路、センサセル印加電圧指令回路のブロック図。

【図7】実施形態例1における、酸素ガス濃度を違えることで得られたポンプセルの電圧-電流特性線を示す線\*

\* 図。

【図8】実施形態例1における、 $\text{NO}_x$ ガス濃度を違えることで得られたセンサセルの電圧-電流特性線を示す線図。

【図9】実施形態例2における、比較試料C1にかかるガスセンサ素子を示す断面説明図。

【図10】実施形態例2における、試料1及び比較試料C1の出力バラツキを示す線図。

【図11】実施形態例2における、試料1及び比較試料C1の出力比と温度との関係を示す線図。

【図12】実施形態例3における、ハードウェアによるポンプセル印加電圧指令回路のブロック図。

【図13】実施形態例4における、保護層と被毒物トラップ層を設けたガスセンサ素子を示す断面説明図。

【図14】実施形態例4における、センサセルが外部に露出し、ポンプセルが被測定ガス室と基準ガス室との間に設けられたガスセンサ素子を示す断面説明図。

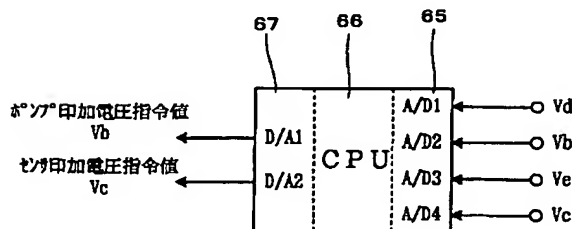
【図15】実施形態例4における、測定電極として $\text{NO}_x$ に不活性な電極を用いた場合のセンサセルにおけるV-i特性を示す線図。

【図16】従来技術にかかる、 $\text{NO}_x$ センサ素子の構造を示す説明図。

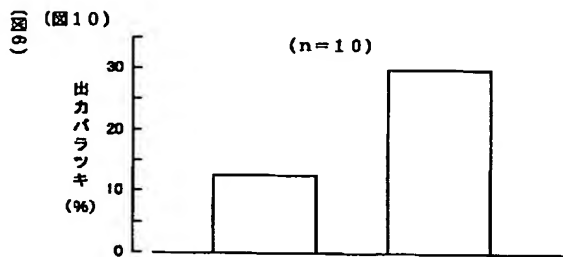
【符号の説明】

- 1... ガスセンサ素子,
- 11, 12, 13... 固体電解質体,
- 101... 被測定ガス室,
- 102... 基準ガス室,
- 2... センサセル,
- 21... 測定電極,
- 22... 基準電極,
- 25... 検出回路,
- 251... 第1電流計,
- 253... 電源,
- 3... ポンプセル,
- 31, 32... ポンプ電極,
- 351... 第2電流計,
- 353... 可変電源,

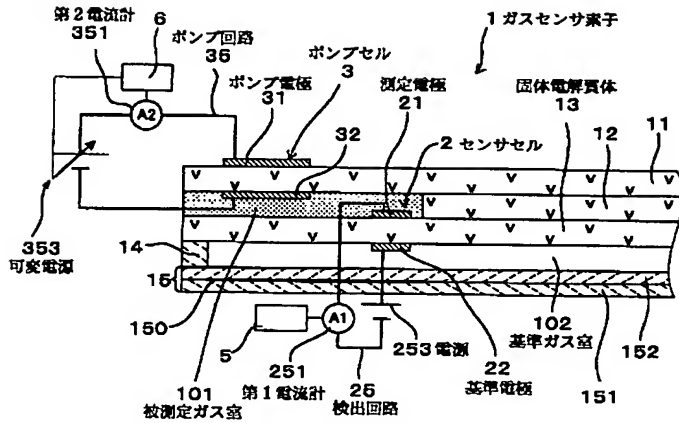
【図6】



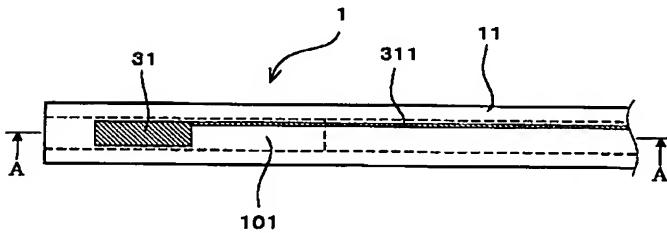
【図10】



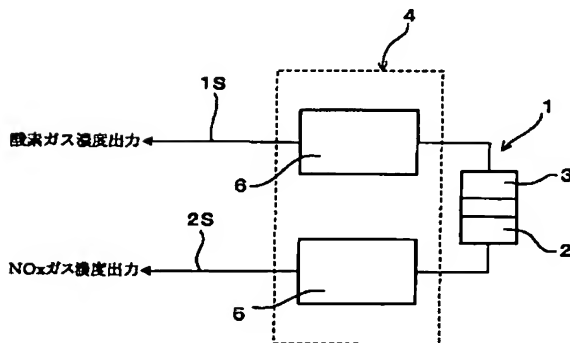
【図1】



【図2】

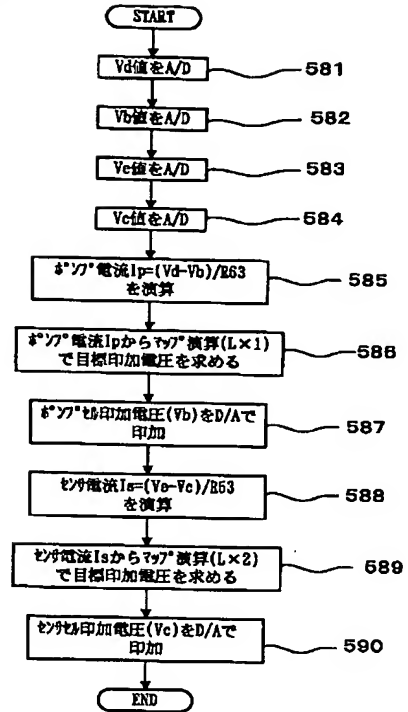


【図3】



【図5】

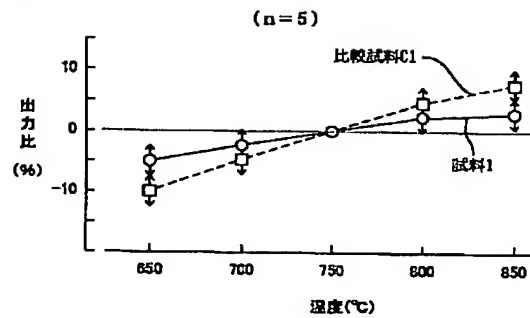
(図5)



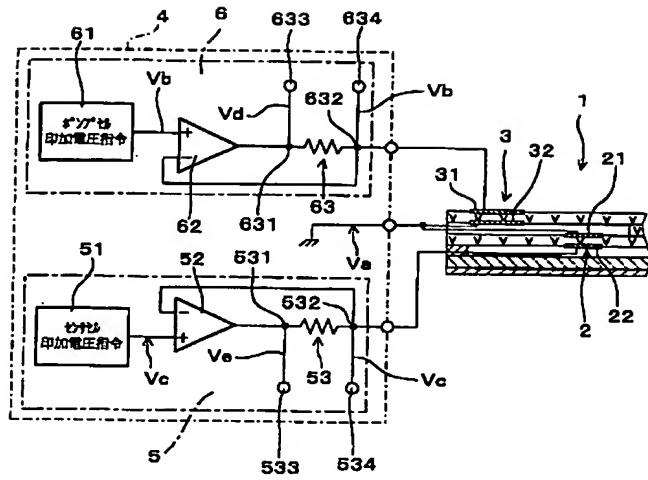
(図2)

【図11】

(図11)



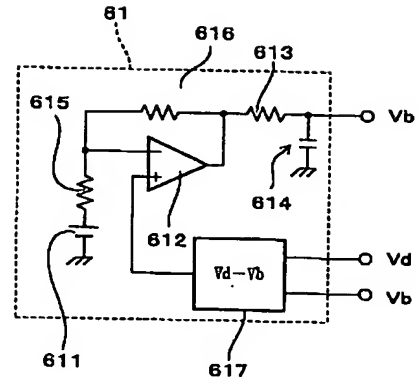
【図4】



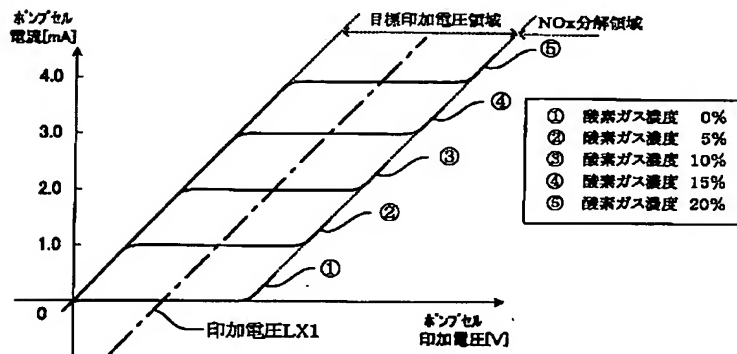
【図12】

(図12)

(図4)

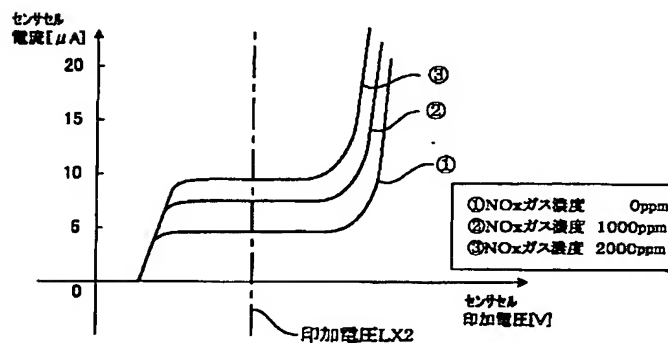


【図7】



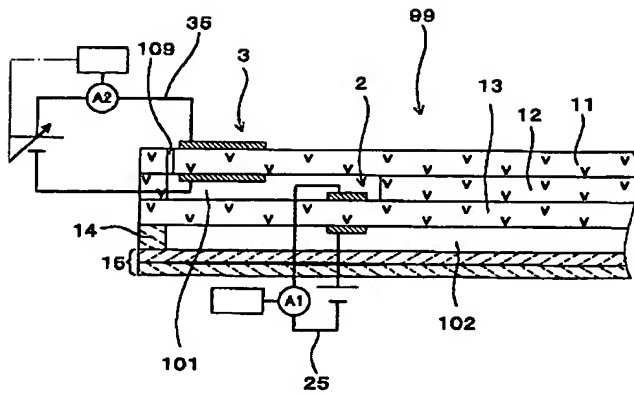
(図7)

【図8】



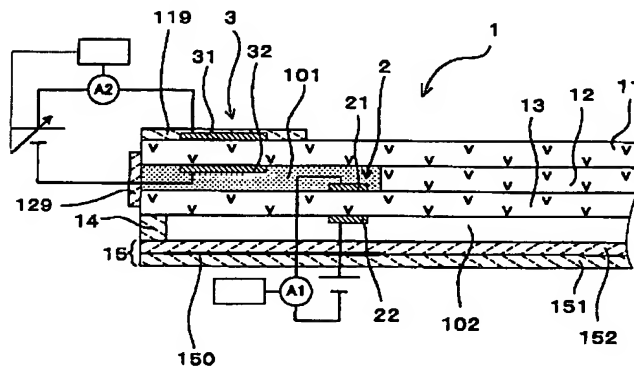
(図8)

【図9】



(図9) (比較例C1)

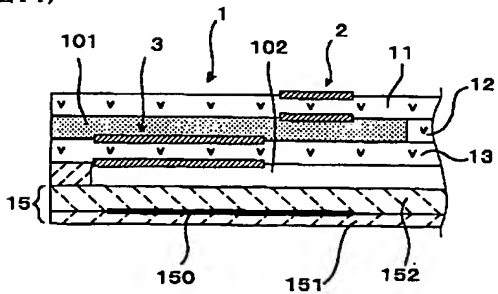
【図13】



(図13)

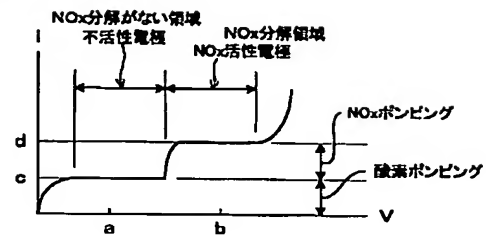
【図14】

(図14)

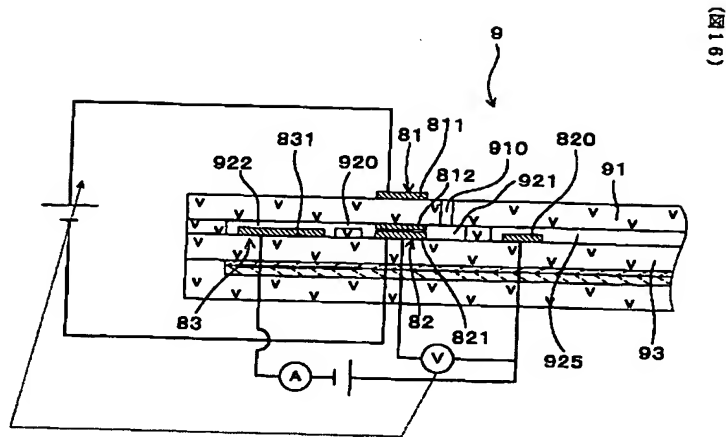


【図15】

(図15)



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 章夫  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
(72)発明者 今村 晋一郎  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内

(72)発明者 羽田 聡  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会  
社デンソー内  
(72)発明者 水谷 圭吾  
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会  
社日本自動車部品総合研究所内

JAPANESE

[JP,2000-214130,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART TECHNICAL PROBLEM MEANS  
DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the measuring method which measures specific gas concentration with oxygen gas concentration.

[0002]

[Description of the Prior Art] The air pollution by exhaust gas, such as an automobile, has caused the serious problem in modern society, and the purification criteria regulation to the public nuisance matter in exhaust gas is becoming severe every year. Therefore, examination of the further reduction of the public nuisance matter in the exhaust gas by the catalytic converter installed in the precise combustion control, the engine exhaust air system, etc. is advanced [ rather than ] to the gasoline engine, the diesel power plant, etc.

[0003] By U.S. OBD-II regulation, it is being required that an engine combustion control system etc. should be equipped with the function to judge whether the catalyst for purifying the exhaust gas in a catalytic converter is in a suitable condition. on the other hand, the monitor system using the former and two oxygen sensors etc. -- installation -- now, it is.

[0004] However, the approach of using an oxygen sensor is not the approach of measuring correctly \*\*\*\* of the public nuisance matter in direct exhaust gas. This approach is maintaining the air-fuel ratio in an engine in the suitable condition, and is an approach which is going to raise the purification effectiveness of the exhaust gas by the catalytic converter. That is, it was the indirect approach of purification effectiveness being raised and reducing the public nuisance matter out of exhaust gas.

[0005] In an engine combustion control system, an engine catalyst monitor, etc., if NOx (for example, nitrogen oxides of NO and NO<sub>2</sub> grade) gas concentration is directly detectable, more exact and effective approach is expectable from the inside of exhaust gas to the purpose of reducing the public nuisance matter. From the above backgrounds, the gas sensor component as shown in drawing 16 was proposed as a sensor component for measuring the NOx gas concentration in exhaust gas in recent years (JP,8-271476,A).

[0006] This gas sensor component 9 has the 1st internal dead air space 921 and the 2nd internal dead air space 922 which were connected with the diffusion path 920 which functions as a diffused resistor. Measured gas is introduced into the 1st internal dead air space 921 from the introductory way 910, and the amount of oxygen in measured gas is controlled in here. Subsequently, the measured gas by which the amount of oxygen was controlled is led to the 2nd internal dead air space 922 through the diffusion path 920, and the NOx gas concentration in the measured gas which exists in the ambient atmosphere of the 2nd internal dead air space 922 is measured.

[0007] The following approaches are adopted as the above-mentioned gas sensor component 9 as an approach of controlling the amount of oxygen in the measured gas in the 1st internal dead air space 921. That is, in the 1st internal dead air space 921, the reference cel 82 which has the reference electrode 821 for oxygen tension detection, and the pumping electrode 811,812 for oxygen-pumping cel 81 are formed, and the amount of energization of a between [ the pumping electrodes 811,812 ] is controlled based on the oxygen tension detected by the reference cel 82. Thereby, the oxygen tension in the ambient atmosphere in the 1st internal dead air space 921 is controllable. In addition, the sign 925 in this drawing is a criteria gas chamber, and the reference electrode 820 prepared here is also a reference electrode of the sensor cel 83 shown below while being a reference electrode of the reference cel 82. Moreover, signs 91 and 93 are the solid electrolyte objects of oxygen ion conductivity.

[0008] In the 2nd internal dead air space 922, the sensor cel 83 with the sensor electrode 831 for NOx gas determination is formed. The NOx gas concentration in measured gas is measured with this sensor electrode 831. Specific gas concentration, such as NOx, can be measured by the above, the oxygen tension, i.e., the oxygen gas concentration, in measured gas.

[0009]

[Problem(s) to be Solved] However, there are the following problems in the amount control approach of oxygen in the measured gas in the gas sensor component concerning the conventional technique. That is, it will be necessary to have the electrode which has two sorts called a reference electrode and the pumping electrode of oxygen of different functions, and the structure of a sensor component will benefit the amount control of oxygen so complicated.

[0010] This invention tends to offer the gas-concentration-measurement approach which can simplify structure of a sensor component more while it was made in view of this conventional trouble and can measure oxygen gas concentration with the specific gas concentration in measured gas.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The sensor cel which consists of a measuring electrode which invention of claim 1 was prepared in the front face of a solid electrolyte object and this solid electrolyte object, and faced the measured gas chamber, and a reference electrode facing a criteria gas chamber, Moreover, while consisting of a pump electrode of the pair prepared in the front face of a solid electrolyte object and this solid electrolyte object Have the pump cel arranged by facing a measured gas chamber, and while connecting with the detector equipped with the 1st ammeter and a power source, the above-mentioned sensor cel The above-mentioned pump cel the 2nd ammeter and the source of good transformation Measure the oxygen gas concentration in measured gas from the detection value of the 2nd ammeter of the above using the gas sensor component connected to the pump circuit which it had, and while controlling the above-mentioned source of good transformation from the acquired oxygen gas concentration value It is in the gas-concentration-measurement approach characterized by measuring the specific gas concentration in measured gas from the detection value of the 1st ammeter of the above.

[0012] In measurement concerning this invention, the source of good transformation of a pump circuit performs impression of an electrical potential difference to a pump cel, and the second ammeter is formed in this pump circuit. The oxygen gas in a measured gas chamber ionizes by impressing an electrical potential difference to a pump cel in a pump electrode surface, and it is emitted to measured gas outdoor through a solid electrolyte object.

[0013] By the way, drawing 7 indicated the relation between a pump cel current and pump cel applied voltage. Although a current will become large in proportion to an electrical potential difference if a pump current has a small electrical potential difference, a current will not change from a certain place (limiting current value). After this condition continues for a while, if an electrical potential difference becomes large further, in proportion to an electrical potential difference, a current will become large again. The curve of the property of this electrical-potential-difference-current will move to the bottom of Hidari slanting, if it changes corresponding to oxygen gas concentration and oxygen gas concentration decreases, as shown in drawing 7.

[0014] Therefore, as the 2nd ammeter shows a limiting current value to a pump cel, an electrical potential difference is impressed from the source of good transformation, and oxygen gas is emitted to outdoor so that it may become theoretical air fuel ratio about the amount of oxygen in measured gas. Thereby, the indoor amount of oxygen can always be uniformly decreased easily to about ten to 6 atm extent. Furthermore, since the value of a limiting current value is proportional to oxygen gas concentration from drawing 7, it can measure to coincidence oxygen gas concentration in the measured gas introduced into the measured gas chamber.

[0015] Moreover, the power source of a detector performs impression of an electrical potential difference to a sensor cel, and the 1st ammeter is formed in this detector. The specific gas in measured gas is returned on a measuring electrode by impressing an electrical potential difference to a sensor cel, oxygen ion is produced, and since the electrical potential difference is impressed to the measuring electrode and the reference electrode, the ion current according to the specific gas concentration in measured gas will flow on the solid electrolyte object in a sensor cel.

[0016] Since this ion current circulates the detector connected to the sensor cel, it can be measured with the 1st ammeter in this detector. And since this ion current changes according to specific gas concentration as shown in drawing 8, it can measure specific gas concentration from the value of the 1st ammeter. Moreover, since oxygen gas is already mostly sampled from measured gas in the pump cel as mentioned above, it is only oxygen of the specific gas origin which is ionized on the above-mentioned sensor cel. Therefore, the value of the 1st ammeter is proportional to specific gas concentration.

[0017] Thus, according to the measuring method concerning this invention, since oxygen gas concentration can be measured with the concentration of specific gas only in a pump cel and a sensor cel unlike the former, structure of a gas sensor component can be simplified.

[0018] As mentioned above, according to this invention, while being able to measure oxygen gas concentration with the specific gas concentration in measured gas, the gas-concentration-measurement approach which can simplify structure of a sensor component more can be offered. Moreover, since the structure of a sensor component becomes easy, manufacture of a gas sensor component can be made easy. Furthermore, since the

number of electrodes can be reduced, the amount of the expensive noble-metals ingredient used can also be reduced, and cost reduction can also be realized.

[0019] In addition, various kinds of specific gas concentration by changing the class of measuring electrode in the sensor cel of the gas sensor component used by the measuring method of this invention can be measured. For example, an NO<sub>x</sub> sensor component can be obtained by using an activity electrode to NO<sub>x</sub>. That is, in a measuring electrode, when NO<sub>x</sub> contacts, it is desirable to constitute from matter which has the operation which decomposes this NO<sub>x</sub> into nitrogen ion and oxygen ion.

[0020] Although the disassembled oxygen ion serves as the ion current which circulates a solid electrolyte object by carrying out like this, if this current value is measured, the value proportional to NO<sub>x</sub> concentration can be acquired. Therefore, it functions as an NO<sub>x</sub> sensor component. Since the component which measures concentration, such as CO, HC, and H<sub>2</sub>O, is obtained in addition to it, the measuring method concerning this invention is applicable to such gas concentration measurement.

[0021] In the gas sensor component used in this invention, the above-mentioned pump electrode facing measured gas needs to consist of inactive matter to specific gas. With the above-mentioned gas sensor component, specific gas concentration is measured with the amount of the oxygen ion generated by decomposing specific gas so that it may mention above. Therefore, if consumption of the specific gas in a pump cel is not prevented, measurement of exact specific gas concentration becomes impossible.

[0022] Moreover, the exterior of a gas sensor component can be faced and the above-mentioned pump cel can be arranged while facing a measured gas chamber and being arranged (refer to drawing 1 ). Moreover, a criteria gas chamber can be faced and the above-mentioned pump cel can also be arranged while it faces a measured gas chamber (refer to drawing 14 ).

[0023] It is [ invention according to claim 2 ] desirable to fill up with the porous body of 3 - 30% of porosity while the above-mentioned measured gas chamber in the above-mentioned gas sensor component is constituted by the one space section. Since the measured gas chamber of the gas sensor component used in this invention is a simple configuration which consists only of the one space section and is a solid, it can maintain the configuration of a measured gas chamber easily also in the time of manufacture etc., and neither deformation nor dimension deviation can produce it easily. Therefore, according to the measuring method concerning this invention using such a component, high measurement of precision can be performed.

[0024] Moreover, since [ for which the gas sensor component used by the measuring method concerning this invention was mentioned above ] it solves and the measured gas chamber is filled up with the porous body, diffusion of measured gas will generate it in a porous body. Therefore, diffusion of measured gas turns into diffusion with which Knudsen diffusion and molecular diffusion were mixed, and temperature dependence becomes small. For this reason, measurement independent of temperature can be performed.

[0025] As mentioned above, according to these, the accuracy of measurement is high and can provide the accuracy of measurement with the gas-concentration-measurement approach with little temperature dependence.

[0026]

[Embodiment of the Invention] The structure of the gas sensor component used for the gas-concentration-measurement approach and this concerning the example of an operation gestalt of example of operation gestalt 1 this invention is explained using drawing 1 - drawing 8 . In addition, the gas-concentration-measurement approach of this example is the approach of measuring the NO<sub>x</sub> gas concentration in measured gas.

[0027] As the gas sensor component 1 used by this example is shown in drawing 1 , the solid electrolyte object 13, The sensor cel 2 which consists of a measuring electrode 21 which was prepared in the front face of this solid electrolyte object 13, and faced the measured gas chamber 101, and a reference electrode 22 facing the criteria gas chamber 102, Moreover, while consisting of pump electrodes 31 and 32 of the pair prepared in the front face of the solid electrolyte object 11 and this solid electrolyte object 11 Have the pump cel 3 arranged by facing the measured gas chamber 101, and while connecting with the detector 25 equipped with the 1st ammeter 251 and a power source 253, the above-mentioned sensor cel 2 The above-mentioned pump cel 3 is connected to the pump circuit 35 equipped with the 2nd ammeter 351 and the source 353 of good transformation.

[0028] The oxygen gas concentration in measured gas is measured from the detection value of the 2nd ammeter 351 of the above using such a gas sensor component 1, and while controlling the above-mentioned source 353 of good transformation from the acquired oxygen gas concentration value, the specific gas concentration in measured gas is measured from the detection value of the 1st ammeter 251 of the above. And the above-mentioned measured gas chamber 101 is filled up with the porous body while it is constituted by the one space section.

[0029] It explains below at a detail. As shown in drawing 1 , the gas sensor component 1 of this example is a component of a laminating mold, and consists of the solid electrolyte objects 11, 12, and 13, an insulating substrate 14, and a heater 15. The pump cel 3 which consists of pump electrodes 31 and 32 of a pair is formed in

the solid electrolyte object substrate 11, and the above-mentioned pump electrode 32 has met the measured gas chamber 101. The measured gas chamber 101 consists of filling up with the porous body of 12% of porosity the space section surrounded with the solid electrolyte objects 11, 12, and 13. This porous body introduces measured gas into the measured gas chamber 101 under a certain diffused resistor, and it has formed it in order to make it spread to near the measuring electrode 21 concerning the sensor cel 2.

[0030] Moreover, the measuring electrode 21 and the reference electrode 22 are formed in the above-mentioned solid electrolyte object 13, and the sensor cel 2 is constituted by these. The measuring electrode 21 in the above-mentioned sensor cel 2 is an electrode which consists of platinum, and by giving an electrical potential difference to the sensor cel 2, this measuring electrode 21 can decompose NO<sub>x</sub>, can generate nitrogen ion and oxygen ion, and can carry out the pumping of this oxygen ion to the criteria gas chamber 102. That is, a measuring electrode 21 is an activity electrode to NO<sub>x</sub>. Moreover, although the above-mentioned reference electrode 22 also consists of platinum, it can also constitute from a golden-platinum electrode.

[0031] Moreover, the pump electrodes 31 and 32 of the pair in the above-mentioned pump cel 3 consist of a golden-platinum electrode which does not decompose NO<sub>x</sub>. The pump cel 3 can carry out the pumping of the oxygen ion from the measured gas chamber 101 to the exterior or its hard flow by giving a suitable electrical potential difference.

[0032] Moreover, as shown in drawing 2, the lead section 311 for electrical-potential-difference impression is formed in the pump electrode 31 of the pump cel 3. In addition, although illustration was omitted in drawing 1 and drawing 2, the object for electrical-potential-difference impression, or the lead section and the terminal area for output fetch are similarly prepared about the measuring electrode 21 of the sensor cel 2, a reference electrode 22, and another pump electrode 32 of the pump cel 3.

[0033] Moreover, the laminating of the heater 15 is carried out through the spacer 14 to the solid electrolyte object 13. And the space section surrounded at the solid electrolyte object 13, the spacer 14, and the heater 15 serves as the criteria gas chamber 102. The above-mentioned heater 15 consists of a heating element 150 containing the platinum installed in the heater substrate 151 and this heater substrate 151, and this heating element 150 is covered with the covering substrate 152.

[0034] Moreover, the lead section (illustration abbreviation) for supplying power to a heating element 150 is prepared also to the above-mentioned heater substrate 151. Moreover, when the measuring electrode 21 in the sensor cel 2, a reference electrode 22, and the pump electrodes 31 and 32 in the pump cel 3 are seen in projection, as for the above-mentioned heating element 150, preparing so that these can be covered is desirable. Functions, such as a pumping and decomposition of NO<sub>x</sub>, can be demonstrated for the first time by heating each electrodes 21, 22, 31, and 32 to activity temperature. For this reason, in order to heat these electrodes 21, 22, 31, and 32 efficiently at the above-mentioned heater 15, it considered as such a configuration.

[0035] Next, the manufacture approach of the gas sensor component 1 of this example is explained. First, it explains per production of the solid electrolyte objects 11 and 12 and the zirconia student sheet for 13. The mean diameter which consists of six-mol % of yttria, and 94-mol % of a zirconia prepared the ceramic mixture which consists of the yttria partially-stabilized-zirconia 100 section (weight section, following \*\*\*\*) which is 0.5 micrometers, the alpha-alumina 1 section, the PVB(polyvinyl butyral)5 section, the DBP(DIBU chill phthalate)10 section, the ethanol 10 section, and the toluene 10 section. Subsequently, the above-mentioned ceramic mixture was mixed in the ball mill, and desiccation thickness fabricated the obtained slurry with the doctor blade method to the sheet Plastic solid which is 0.3mm.

[0036] The above-mentioned sheet Plastic solid was cut in rectangle of 5x70mm, and printing formation of the printing section for pump electrode 32 of the pump cel 3 was carried out using the paste which consists of 1 - 10wt% golden addition platinum and zirconia 10wt%. The printing section used as each lead section connected to the pump electrode 32, and the pump electrode 31 prepared in the location which counters and these pump electrodes 31 and 32 on the other hand was formed by screen-stencil using the 10wt% zirconia addition platinum paste. This serves as a raw sheet for solid electrolyte object 11.

[0037] Moreover, the above-mentioned sheet Plastic solid was cut in rectangle of 5x70mm, and the 2x15mm space section was prepared so that a tip might become the character of KO. This serves as a raw sheet for solid electrolyte object 12.

[0038] Moreover, the above-mentioned sheet Plastic solid was cut in rectangle of 5x70mm, and printing formation of the printing section for measuring-electrode 21 was carried out using the 10wt% zirconia addition platinum paste. The printing section which, on the other hand, turns into each lead section connected to the above-mentioned measuring electrode 21 and the above-mentioned reference electrode 22 was formed by screen-stencil using the 10wt% zirconia addition platinum paste. This serves as a raw sheet for solid electrolyte object 13.

[0039] Next, it explains per production of the alumina student sheet a spacer 14, the heater substrate 151, and for covering substrate 152. The ceramic mixture which consists of the alpha-alumina 98 section of 0.3

micrometers of mean diameters, the 6 mol % yttria partially-stabilized-zirconia 3 section, the PVB10 section, the DBP10 section, the ethanol 30 section, and the toluene 30 section was prepared. Subsequently, it is in a ball mill, this ceramic mixture was mixed, and the obtained slurry was fabricated to the sheet Plastic solid from which desiccation thickness is set to 0.3mm with a doctor blade method.

[0040] The above-mentioned sheet Plastic solid was cut in rectangle of 5x70mm, and the 2x65mm space section was prepared so that it might become the character of KO which the tip closed. This serves as a raw sheet for spacer 14. Moreover, the above-mentioned sheet Plastic solid was cut in rectangle of 5x70mm, and the printing section which constitutes the lead section for energizing to a heating element 150 or this heating element 150 etc. was formed with screen printing using the \*\*-strike in which a 90wt% platinum and a 10wt(s)% alumina are contained. This serves as a raw sheet for heater substrate 151. Moreover, the above-mentioned sheet Plastic solid is cut by 5x70mm, and the raw sheet for covering substrate 152 is produced.

[0041] Next, the manufacture approach of the porous body with which the above-mentioned measured gas chamber 101 was filled up is explained. As a binder, the span 1 section was mixed as the DBP5 section and a defoaming agent, the TEREPINE all 50 section and the alumina powder 100 section were mixed as a solvent as the PVB10 section and a plasticizer, and the alumina paste was produced by letting it pass 20 times on 3 rolls.

[0042] And the laminating of each above-mentioned raw sheet is carried out, and a layered product is constituted. This approach is explained. First, at 80 degrees, thermocompression bonding of the raw sheet for solid electrolyte object 12 and the raw sheet for solid electrolyte object 13 is carried out, and they carry out a laminating. Subsequently, the above-mentioned alumina paste is filled up with screen printing into the space of the solid electrolyte object 12, and the part used as the measured gas chamber 101 is produced. Then, laminating sticking by pressure was carried out one by one, and the layered product was obtained as the remaining raw sheets were shown in drawing 1. The layered product obtained by the above approach was calcinated at 1500 degrees C among atmospheric air in 1 hour. This obtained the gas sensor component 1 concerning this example.

[0043] Next, the measuring method of the specific gas concentration by the above-mentioned gas sensor component 1 and oxygen gas concentration is explained using the following block diagrams etc. As shown in drawing 3, in the gas sensor component 1, the oxygen gas concentration detection means 6 is connected to the pump cel 3, and the specific gas concentration detection means 5 is connected to the sensor cel 2. Both the detection means 5 and 6 of both are a part of control circuits 4. And the signals 1S and 2S emitted from each detection means 5 and 6 serve as an output of oxygen gas concentration, and serve as an output of NOx gas concentration.

[0044] Next, a detail is explained about the above-mentioned control circuit 4. As shown in drawing 4, the pump electrode 32 and measuring electrode 21 in the gas sensor component 1 are grounded, and it is held at the common potential Va (GND). And the oxygen gas concentration detection means 6 consists of an amplifying circuit 62 where the command electrical potential difference Vb from the pump cel applied-voltage command circuit 61 and this pump cel applied-voltage command circuit 61 which controls the applied voltage to the pump cel 3 is inputted into a non-inversed input terminal, and resistance 63 for detecting the pump cel current which flows according to oxygen gas concentration.

[0045] The output from the above-mentioned amplifying circuit 62 is inputted to one terminal 631 of resistance 63. Moreover, the terminal 633 for detecting the current according to oxygen gas concentration is also connected to the same terminal 631. Moreover, the electrical potential difference of a terminal 633 is Vd.

[0046] The other-end child 632 of the above-mentioned resistance 63 is connected to the pump electrode 31 of the gas sensor component 1. Moreover, the same terminal 632 is connected also to the terminal 634 which detects the current according to oxygen gas concentration while it is inputted into the inversed input terminal of an amplifying circuit 62. Moreover, a terminal 634 is the same electrical potential difference as Vb which is a command electrical potential difference from the pump cel applied-voltage command circuit 61 inputted into the non-inversed input terminal of an amplifying circuit 62.

[0047] Therefore, the command electrical potential difference Vb from the pump cel applied-voltage command circuit 61 is impressed as applied voltage to the pump cel 3. And from the resistance of the resistance 63 which detects the difference and pump cel current of the electrical potential difference Vd by the side of the amplifying circuit 62 of the resistance 63 which detects the pump cel current which flows according to oxygen gas concentration, and the electrical potential difference Vb by the side of the pump cel 3, it can obtain as a pump cel current is the following formula.

(Pump cel current Ip) = (Vd - Vb) / R63 -- R63 is the resistance of resistance 63 here. And this pump cel current corresponds to oxygen gas concentration.

[0048] Moreover, the specific gas concentration detection means 5 consists of an amplifying circuit 52 where the command electrical potential difference Vc from the sensor cel applied-voltage command circuit 51 and this sensor cel applied-voltage command circuit 51 which controls the applied voltage of the sensor cel 2 is inputted into a non-inversed input terminal, and resistance 53 for detecting the sensor cel current which flows according



to NOx gas concentration.

[0049] The output of the above-mentioned amplifying circuit 52 is connected to one terminal 531 of the resistance 53 which detects a sensor cel current, and this terminal 531 is connected to the terminal 533 which detects the current according to NOx gas concentration. Moreover, the electrical potential difference of a terminal 533 is  $V_e$ .

[0050] Moreover, terminal 532 of one of the two is already connected also to the terminal 534 which detects the current according to NOx gas concentration which is the above-mentioned resistance 53 while connecting with the reference electrode 22 of the gas sensor component 1 and inputting it into the inversed input terminal of an amplifying circuit 52. This terminal 534 is the same electrical potential difference as  $V_b$  which is a command electrical potential difference from the sensor cel applied-voltage command circuit 51 inputted into the non-inversed input terminal of an amplifying circuit 52.

[0051] Therefore, the applied-voltage signal  $V_c$  from the sensor cel applied-voltage command circuit 51 is impressed as applied voltage of the sensor cel 2, and from the resistance of the resistance 53 which detects the difference and sensor cel current of the electrical potential difference  $V_e$  by the side of the amplifying circuit 52 of the resistance 53 which detects the sensor cel current which flows according to NOx gas concentration, and the electrical potential difference  $V_c$  by the side of the sensor cel 2, it can obtain as a sensor cel current is the following formula.

(Sensor cel current  $I_s$ ) =  $(V_e - V_c) / R_{53}$  --  $R_{53}$  is the resistance of resistance 53 here. And this sensor cel current corresponds to NOx gas concentration.

[0052] Next, the concrete configuration of the pump cel applied-voltage command circuit 61 and the sensor cel applied-voltage command circuit 51 is explained. Both the command circuits 51 and 61 are realizable with a microcomputer 66, A/D converter 65, and D/A converter 67, as shown in [drawing 6](#). Moreover, concrete actuation of both the command circuits 51 and 61 is explained using [drawing 5](#).

[0053] As shown in [drawing 5](#), the electrical potential differences  $V_d$  and  $V_b$  in the both-ends child 631, 632 of resistance 63 who detects the current which flows in the pump cel 3 according to oxygen gas concentration at step 581, 582 are read. As shown in [drawing 4](#) - [drawing 6](#), the electrical potential difference  $V_d$  of one terminal 631 of the resistance 63 which detects a pump cel current is read into a microcomputer 66 in A/D1, and, specifically, the electrical potential difference  $V_b$  of the other-end child 632 of resistance 63 is read into a microcomputer 66 in A/D2.

[0054] Next, as shown in [drawing 5](#), the electrical potential differences  $V_e$  and  $V_c$  in the both-ends child 531, 532 of resistance 53 who detects the current which flows in the sensor cel 2 at step 583, 584 according to NOx gas concentration are read. As shown in [drawing 4](#) - [drawing 6](#), the electrical potential difference  $V_e$  of one terminal 531 of the resistance 53 which detects a sensor cel current is read into a microcomputer 66 in A/D3, and, specifically, the other-end child's 532 electrical potential difference  $V_c$  is read into a microcomputer 66 in A/D4.

[0055] As shown in [drawing 5](#), the current  $I_p$  which flows in the pump cel 3 at step 585 is computed from the resistance  $R_{63}$  of  $V_d$ ,  $V_b$ , and resistance 63. Then, whenever it is shown in [drawing 7](#), it comes by step 586, and it asks for the target applied voltage corresponding to the pump cel current  $I_p$  using the applied-voltage characteristic ray LX1 to the pump cel 3 (a map operation is carried out).

[0056] In addition, [drawing 7](#) is the voltage-current characteristic ray of the pump cel obtained by taking the current which flows the applied voltage to a pump cel in a pump cel at an axis of ordinate on an axis of abscissa, and changing oxygen gas concentration. Applied voltage LX1 and the attached applied-voltage characteristic ray are straight lines obtained by connecting the center of the flat part (limiting current value) looked at by each voltage-current characteristic ray about each curve of \*\* from which oxygen gas concentration differs - \*\*. However, although there is quite little NOx which should be measured besides oxygen compared with O<sub>2</sub>, since it is contained in measured gas, as shown in [drawing 7](#) in fact, target applied voltage must be set up in a field without decomposition of NOx. Furthermore, in step 587, it asks for the pump cel applied voltage  $V_b$  newer than target applied voltage, and this is outputted from D/A1.

[0057] Next, in step 588, the current  $I_s$  which flows in a sensor cel is computed from  $V_e$ ,  $V_c$ , and  $R_{53}$ , and at step 589, as shown in [drawing 8](#), it asks for the target applied voltage corresponding to the sensor cel current  $I_s$  using the applied-voltage characteristic ray LX2 to a sensor cel (a map operation is carried out).

[0058] In addition, [drawing 8](#) is the voltage-current characteristic ray of the sensor cel obtained by taking the current which flows the applied voltage to a sensor cel in a sensor cel at an axis of ordinate on an axis of abscissa, and changing NOx gas concentration. Applied voltage LX2 and the attached applied-voltage characteristic ray are straight lines obtained by connecting the center of the flat part looked at by each voltage-current characteristic ray about each curve of \*\* from which NOx gas concentration differs - \*\*. Furthermore, in step 590, it asks for the sensor cel applied voltage  $V_b$  newer than target applied voltage, and this is outputted from D/A2. By the above, NOx gas concentration can be measured with oxygen gas concentration.

[0059] Next, the operation effectiveness concerning this example is explained. Drawing 7 indicated the relation between a pump cell current and pump cell applied voltage. Although a current will become large in proportion to an electrical potential difference if a pump current has a small electrical potential difference, a current will not change from a certain place (limiting current value). After this condition continues for a while, if an electrical potential difference becomes large further, in proportion to an electrical potential difference, a current will become large again. The curve of the property of this electrical-potential-difference-current will move to the bottom of Hidari slanting, if it changes corresponding to oxygen gas concentration and oxygen gas concentration decreases, as shown in drawing 7.

[0060] Therefore, as the 2nd ammeter shows a limiting current value to a pump cell, an electrical potential difference is impressed from the source of good transformation, and oxygen gas is emitted to outdoor so that it may become theoretical air fuel ratio about the amount of oxygen in measured gas. Thereby, the indoor amount of oxygen can always be uniformly decreased easily to about ten to 6 atm extent. Furthermore, since the value of a limiting current value is proportional to oxygen gas concentration from drawing 7, it can measure to coincidence oxygen gas concentration in the measured gas introduced into the measured gas chamber.

[0061] Moreover, the power source of a detector performs impression of an electrical potential difference to a sensor cell, and the 1st ammeter is formed in this detector. The specific gas in measured gas is returned on a measuring electrode by impressing an electrical potential difference to a sensor cell, oxygen ion is produced, and since the electrical potential difference is impressed to the measuring electrode and the reference electrode, the ion current according to the specific gas concentration in measured gas will flow on the solid electrolyte object in a sensor cell.

[0062] Since this ion current circulates the detector connected to the sensor cell, it can be measured with the 1st ammeter in this detector. And since this ion current changes according to specific gas concentration as shown in drawing 8, it can measure specific gas concentration from the value of the 1st ammeter. Moreover, since oxygen gas is already mostly sampled from measured gas in the pump cell as mentioned above, it is only oxygen of the specific gas origin which is ionized on the above-mentioned sensor cell. Therefore, the value of the 1st ammeter is proportional to specific gas concentration.

[0063] Thus, according to the measuring method concerning this example, since oxygen gas concentration can be measured with the concentration of specific gas only in a pump cell and a sensor cell unlike the former, structure of a gas sensor component can be simplified.

[0064] As mentioned above, according to this example, while being able to measure oxygen gas concentration with the specific gas concentration in measured gas, the gas-concentration-measurement approach which can simplify structure of a sensor component more can be offered.

[0065] Furthermore, the measured gas chamber 101 is filled up with the porous body of 3 - 30% of porosity while it is constituted by the one space section, and the gas sensor component 1 used by this example is a solid. Therefore, in the time of manufacture and use etc., the configuration of the measured gas chamber 101 can be maintained easily, and it is hard to produce deformation, dimension deviation, etc.

[0066] Therefore, since the variation in each property of the gas sensor component 1 can be decreased, it is not necessary to connect this gas sensor component 1 to a circuit etc., and to adjust fluctuation of each property. Therefore, according to the gas sensor component 1 concerning this example, a manufacturing cost can be reduced and the time and effort of manufacture can be saved. Moreover, since the configuration of the measured gas chamber 101 has little variation, according to this example, the high gas sensor component of the accuracy of measurement can be obtained (refer to the example 2 of an operation gestalt, and drawing 10).

[0067] Moreover, the porous body is filled up with the measured gas chamber 101, and diffusion of measured gas will occur in a porous body in the gas sensor component 1 of this example. Therefore, diffusion of measured gas turns into diffusion with which Knudsen diffusion and molecular diffusion were mixed, and temperature dependence becomes small. For this reason, according to this example, the accuracy of measurement can obtain the gas sensor component 1 for which it is hard to depend on temperature (refer to the example 2 of an operation gestalt, and drawing 11).

[0068] Furthermore, in the gas sensor component 1 concerning this example, the measuring electrode 21 of the sensor cell 2 and the pump electrode 32 of the pump cell 3 face the measured gas chamber 101, respectively, and are arranged. By the way, in a gas sensor component, although it is necessary to make a measuring electrode into activity to NOx gas, a pump electrode must be made inactive.

[0069] Since according to this example the porous body is filled up with the measured gas chamber 101 when producing the gas sensor component 1, even if it is the case where the component added in order to make the pump electrode 32 inactive volatilizes, these components are obstructed by the porous body and it becomes impossible to give them to a measuring electrode 21. Therefore, poisoning of a measuring electrode 21 can be prevented. For this reason, according to this example, the gas sensor component in which high measurement of precision is more possible can be obtained.



[0070] The gas sensor component of a configuration of that the measured gas chamber shown in the gas sensor component concerning the example 1 of an example of operation gestalt 2 operation gestalt and drawing 9 is not filled up with a porous body was produced, and both engine performance was compared. The gas sensor component 1 of a sample 1 is shown in drawing 1 and drawing 2, and the measured gas chamber is filled up with the porous body. Moreover, the gas sensor component 99 of the comparison sample C1 has the same width of face, die length, etc. of the gas sensor component 1 of a sample 1, the location of each electrode, area, a measured gas chamber, and a criteria gas chamber. However, as shown in drawing 9, in order to establish the pinhole 109 with a diameter of 0.2mm in about three pump cel of the solid electrolyte object 11 and to produce the measured gas chamber 101 on the solid electrolyte object 12, the 2x15mm angle hole was prepared. It produced using the above-mentioned sample 1, the same ingredient, and the production procedure except it.

[0071] Next, the property over NO<sub>x</sub> in the approach shown below was evaluated using the sample 1 and the comparison sample C1, and it investigated per property variation. Output variation was used for evaluation of property variation. Although it was large, the difference was taken, and this output variation was defined as the object which is the maximum and the minimum value to the average and which was broken by the average. That is, they are either  $\{(\text{maximum}) - \text{average}\} / \text{average}$  or  $\{(\text{minimum value}) - \text{average}\} / \text{average}$ . Moreover, this measurement was carried out on the evaluation bench which can pass specific gas.

[0072] In addition, the conditions in this measurement consist of 5% of O<sub>2</sub> in which, as for 400 degrees C and measured gas, the temperature of measured gas contained 2000 ppm NO, and 95% of N<sub>2</sub>. Moreover, the temperature of a gas sensor component was held at 750 degrees C, and was performed. Measurement which starts above was performed to a sample 1, the comparison sample C1, and ten gas sensor components each. This measurement result was indicated to drawing 10.

[0073] Moreover, it measured about the temperature dependence of a power ratio using the sample 1 and the comparison sample C1 which were mentioned above. This power ratio defined the power ratio for what broke the difference for the value in 750 degrees C by the value of 750 degrees C for criteria. Moreover, this measurement was carried out by the same approach as \*\*\*\*. In addition, the conditions in this measurement consist of 5% of O<sub>2</sub> in which, as for 400 degrees C and measured gas, the temperature of measured gas contained 2000 ppm NO, and 95% of N<sub>2</sub>. Moreover, the rate of flow of measured gas is a part for 1.2l/, and temperature of a gas sensor component was performed in 650 degrees C, 700 degrees C, 750 degrees C, 800 degrees C, and 850 degrees C. Measurement which starts above was performed to a sample 1, the comparison sample C1, and five gas sensor components each. This result was indicated to drawing 11.

[0074] Although it was clearer than drawing 10 and drawing 11, compared with the comparison sample C1, the gas sensor component concerning a sample 1 had small dispersion in an output, and its temperature dependence of an output was small. Moreover, although form status change-ization of a measured gas chamber was not accepted with the gas sensor component (sample 1) concerning this example when micro observation of the interior of the used gas sensor component was carried out, after measurement concerning drawing 10 was completed, the configuration of a measured gas chamber was not maintained by the comparison sample C1, but it was scattering in each component. Moreover, minute amount gold was detected by the measuring electrode 21. Therefore, poisoning by deformation of such a measured gas chamber and the gold of a measuring electrode 21 was presumed to be the big factor which generated output variation.

[0075] Moreover, about the cause which temperature dependence which starts drawing 11 produced, diffusion of the measured gas by the pinhole is considered because molecular diffusion is dominant. It is because molecular diffusion is because the temperature dependence of a diffusion rate is strong.

[0076] Other measuring methods which do not use the microcomputer shown in the example 1 of an operation gestalt are explained using the gas sensor component 1 shown in the example 1 of an example of operation gestalt 3 operation gestalt. This approach is the case where come whenever it is shown in drawing 12, and hardware is used. As shown in drawing 12, the pump cel applied-voltage command circuit 6 consists of the magnification resistance 615 which determines the amplification factor of the reference voltage circuit 611, an amplifying circuit 612, and an amplifying circuit and the magnification resistance 616, resistance 613 which constitutes a low pass filter and a capacitor 614, and a circuit 617 which detects a pump cel current.

[0077] The both-ends child 633,634 of resistance R63 who detects the pump cel current which shows the input of the circuit 617 which detects a pump cel current to drawing 4 is connected. The electrical potential difference (V<sub>d</sub>-V<sub>b</sub>) processed in the circuit 617 which detects a pump cel current is connected to the non-inversed input terminal of an amplifying circuit 612 as an output. each of the magnification resistance 615 and the capacitor 614 of a low pass filter by which the inversed input terminal of an amplifying circuit 612 determines an amplification factor -- it connects with one side.

[0078] Another terminal of the resistance 615 which determines an amplification factor is connected to the reference voltage circuit 611, and reference voltage is impressed. The output terminal of an amplifying circuit 612 is connected to one side of the resistance 613 of a low pass filter while connecting with another terminal of

the magnification resistance 616 which determines the amplification factor of an amplifying circuit 612. It connects with one side of the capacitor 614 of a low pass filter, and another terminal of the resistance 613 of a low pass filter is outputted as a pump command electrical potential difference  $V_b$ . One side which will accept it capacitor 614 is grounded by GND.

[0079] Electrical-potential-difference  $V_d - V_b$  which is equivalent to a pump cell current in the circuit 617 which detects a pump cell current is outputted, and comparison magnification of the electrical potential difference and pump cell current value ( $V_d - V_b$ ) of the reference voltage circuit 611 is carried out by the magnification resistance 615, 616 in an amplifying circuit 612.

[0080] Consequently, it becomes the property shown in the applied-voltage characteristic ray LX1 shown in drawing 7. Here, the reference voltage circuit 611 generates the offset voltage (0mA o'clock of applied voltage) of the applied-voltage characteristic ray LX1, and an amplifying circuit 612 and the magnification resistance 615, 616 generate the inclination (increase of the applied voltage accompanying pump cell current increase) of the applied-voltage line LX1 shown in drawing 7.

[0081] A low pass filter (resistance 613 and capacitor 614) is installed in order to prevent that become a positive feedback since the applied-voltage characteristic ray LX1 is the property that the applied voltage accompanying pump cell current increase increases, and the applied voltage to output oscillates.

[0082] Hardware can also constitute a control circuit 4 according to above configurations and operations. In addition, since the applied-voltage command of a sensor cell was also realizable in the same circuit, explanation was omitted here.

[0083] It comes, whenever it is shown in drawing 13 as other examples of an usable gas sensor component by the measuring method concerning example of operation gestalt 4 this invention, and a component is mentioned. As shown in this drawing, the front face of the pump electrode 31 is covered by the protective layer 119, an electrode is direct made into the heat of exhaust gas, and this thing protects an electrode so that condensation etc. may not occur. Moreover, in the gas sensor component 1 concerning this example, although measured gas is introduced from the side face of the measured gas chamber 101, it forms the poisoning object trap layer 129 in the part used as this induction, and has protected it from the poisoning matter in measured gas.

[0084] Moreover, with the gas sensor component 1 of this example, the sensor cell 2 is formed between the criteria gas chamber 102 and the measured gas chamber 101, the pump cell 3 met the measured gas chamber 101, and the field of another side of the pump cell 3 is arranged so that the exterior of the gas sensor component 1 may be met. As shown in drawing 14, conversely [ the above-mentioned gas sensor component 1 ], the pump cell 3 is formed between the criteria gas chamber 102 and the measured gas chamber 101, the sensor cell 2 can meet the measured gas chamber 101, and the field of another side of the sensor cell 2 can also be arranged so that the exterior of the gas sensor component 1 may be met.

[0085] by the way, the gas sensor component 1 concerning this example -- the measuring electrode 21 (refer to drawing 1) for NOx detection -- NOx -- although constituted from an activity electrode, a measuring electrode 21 can also consist of inactive electrodes in NOx so that it may mention later. That is, a measuring electrode 21 can consist of pump electrodes 31 and 32 of the pump cell 3, and an NOx inert electrode containing the same golden-platinum. Drawing 15 is the diagram showing the V-i property in the measured gas of the N2-O2-NOx system at the time of constituting a measuring electrode 21 from a golden-platinum electrode which is an NOx inert electrode.

[0086] Since NOx is not decomposed when the applied voltage to the sensor cell 2 is small as found in this drawing, the current by the oxygen pumping serves as an output. The limiting current at this time is c. Furthermore, when applied voltage is enlarged, also although it is called an NOx inert electrode, it comes to function as an active electrode. That is, since NOx can be decomposed and the pumping of the oxygen in NOx can be carried out, the limiting current d occurs.

[0087] Therefore, even if it constitutes the pump electrode 32 and a measuring electrode 21 from an NOx inert electrode which consists of golden-platinum, the function as a gas sensor component can be achieved by making applied voltage into the inside a and b of drawing, respectively. In this case, since the limiting current value in the electrical potential difference a in the V-i property of the sensor cell 2 is what shows the amount of oxygen near [ this ] the cell, it can presume the offset current based on residual oxygen from the current value in this electrical potential difference a, and also has the merit that it is cancellable on a circuit.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The sensor cel which consists of a solid electrolyte object, and the measuring electrode which was prepared in the front face of this solid electrolyte object, and faced the measured gas chamber and the reference electrode facing a criteria gas chamber, Moreover, while consisting of a pump electrode of the pair prepared in the front face of a solid electrolyte object and this solid electrolyte object Have the pump cel arranged by facing a measured gas chamber, and while connecting with the detector equipped with the 1st ammeter and a power source, the above-mentioned sensor cel The above-mentioned pump cel the 2nd ammeter and the source of good transformation Measure the oxygen gas concentration in measured gas from the detection value of the 2nd ammeter of the above using the gas sensor component connected to the pump circuit which it had, and while controlling the above-mentioned source of good transformation from the acquired oxygen gas concentration value The gas-concentration-measurement approach characterized by measuring the specific gas concentration in measured gas from the detection value of the 1st ammeter of the above.

[Claim 2] It is the gas-concentration-measurement approach characterized by filling up with the porous body of 3 - 30% of porosity while the above-mentioned measured gas chamber in the above-mentioned gas sensor component is constituted by the one space section in claim 1.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

## [Brief Description of the Drawings]

- [Drawing 1] The cross-section explanatory view in the example 1 of an operation gestalt showing the structure of a gas sensor component.
- [Drawing 2] The top view of the gas sensor component in the example 1 of an operation gestalt.
- [Drawing 3] The block diagram showing the gas sensor component and oxygen gas concentration detection means in the example 1 of an operation gestalt, and a specific gas concentration detection means.
- [Drawing 4] The block diagram showing the detail of the oxygen gas concentration detection means and the specific gas concentration detection means in the example 1 of an operation gestalt.
- [Drawing 5] The explanatory view showing the flow concerning the oxygen gas concentration detection and the specific gas concentration detection in the example 1 of an operation gestalt.
- [Drawing 6] The block diagram of the pump cel applied-voltage command circuit by the microcomputer in the example 1 of an operation gestalt, and a sensor cel applied-voltage command circuit.
- [Drawing 7] The diagram showing the voltage-current characteristic ray of the pump cel obtained by changing the oxygen gas concentration in the example 1 of an operation gestalt.
- [Drawing 8] The diagram showing the voltage-current characteristic ray of the sensor cel obtained by changing the NOx gas concentration in the example 1 of an operation gestalt.
- [Drawing 9] The cross-section explanatory view showing the gas sensor component concerning the comparison sample C1 in the example 2 of an operation gestalt.
- [Drawing 10] The diagram showing the output variation of the sample 1 and the comparison sample C1 in the example 2 of an operation gestalt.
- [Drawing 11] The diagram showing the relation between the power ratio of the sample 1 and the comparison sample C1 in the example 2 of an operation gestalt, and temperature.
- [Drawing 12] The block diagram of the pump cel applied-voltage command circuit by hardware in the example 3 of an operation gestalt.
- [Drawing 13] The cross-section explanatory view showing the gas sensor component which prepared the protective layer and poisoning object trap layer in the example 4 of an operation gestalt.
- [Drawing 14] The cross-section explanatory view showing the gas sensor component in the example 4 of an operation gestalt with which the sensor cel was outside exposed and the pump cel was prepared between the measured gas chamber and the criteria gas chamber.
- [Drawing 15] The diagram showing the V-i property in the sensor cel at the time of using an inactive electrode for NOx as a measuring electrode in the example 4 of an operation gestalt.
- [Drawing 16] The explanatory view showing the structure of the NOx sensor component concerning the conventional technique.

## [Description of Notations]

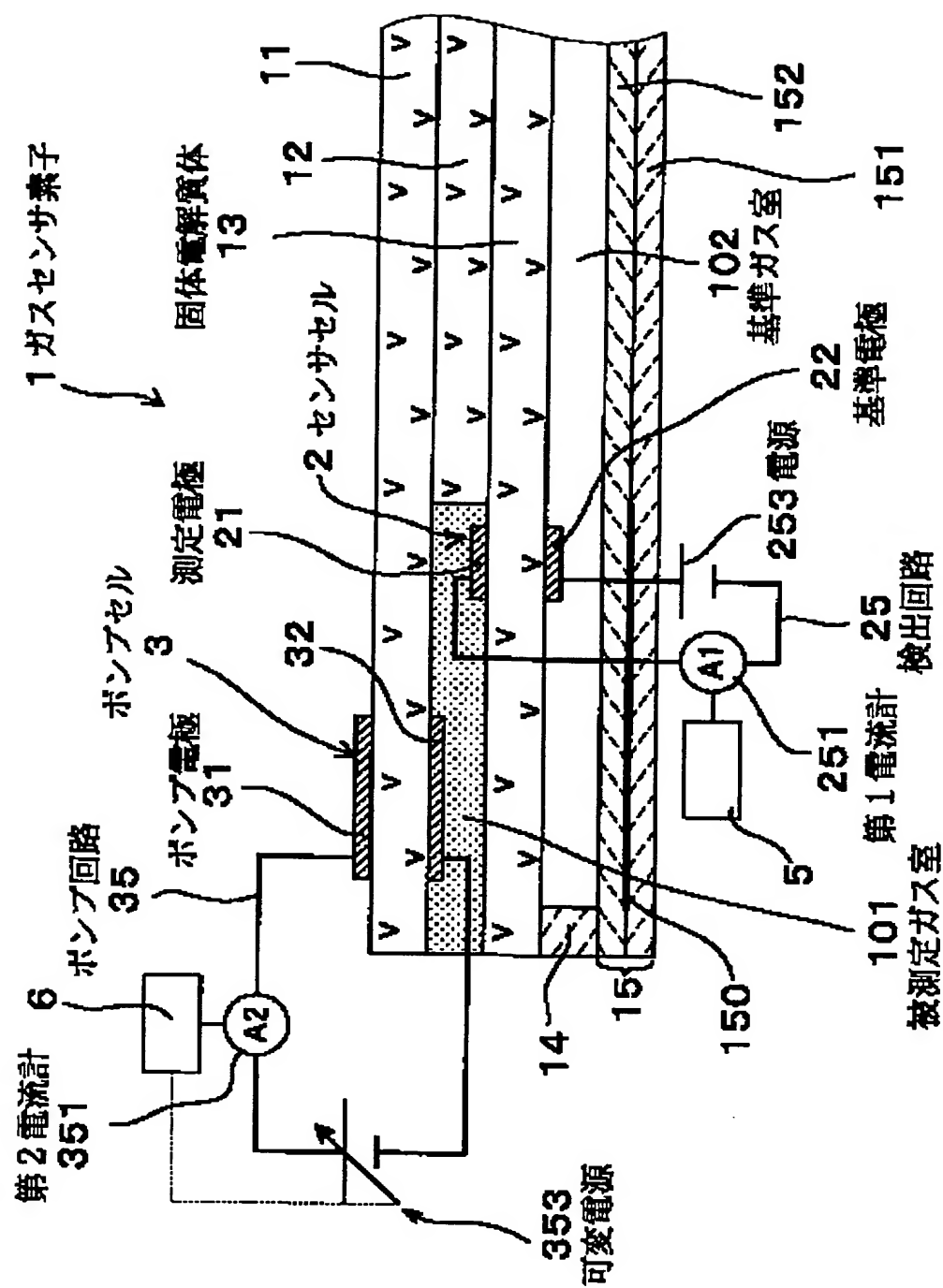
- 1 ... a gas sensor component,
- 11, 12, 13 ... Solid electrolyte object,
- 101 ... a measured gas chamber,
- 102 ... a reference gas room,
- 2 ... a sensor cel,
- 21 ... a measuring electrode,
- 22 ... a reference electrode,
- 25 ... a detector,
- 251 ... the 1st ammeter,
- 253 ... a power source,
- 3 ... a pump cel,
- 31 32 ... Pump electrode,

351 ... the 2nd ammeter,  
353 ... the source of good transformation,

---

[Translation done.]

(図1)



## \* NOTICES \*

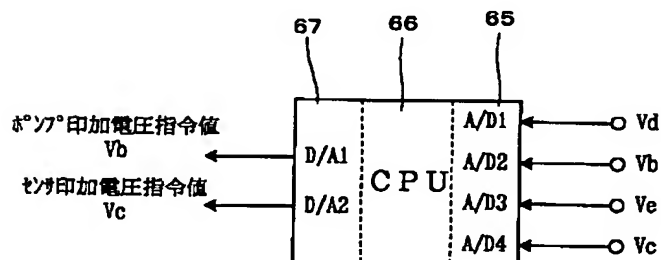
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

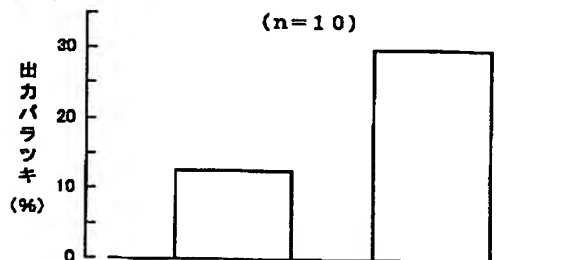
[Drawing 6]

(98)



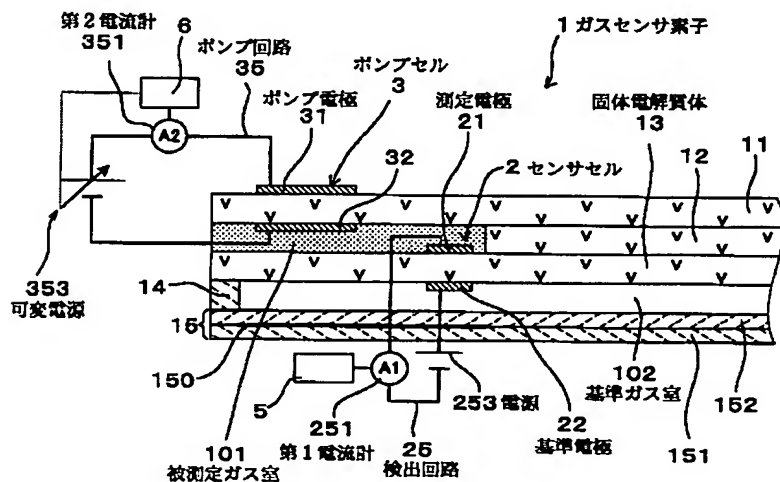
[Drawing 10]

(図10)



[Drawing 1]

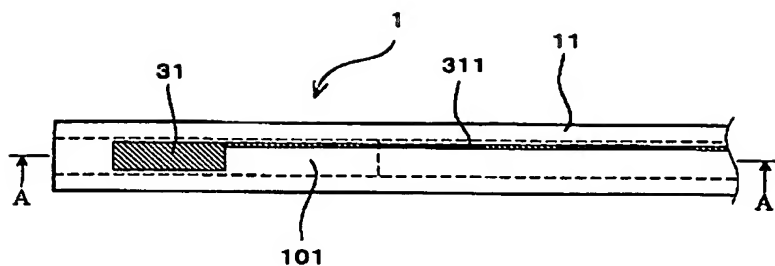
(図1)



[Drawing 2]

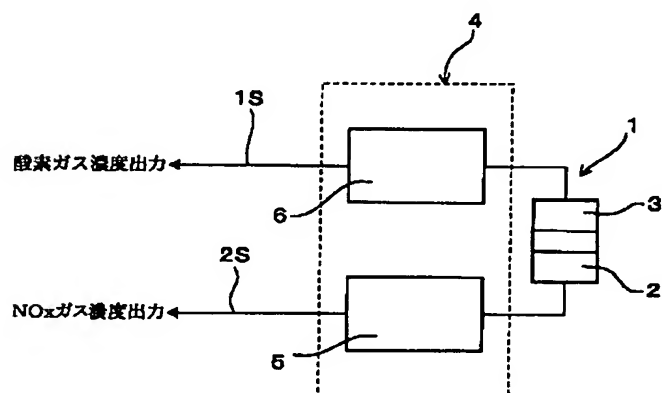


(図2)



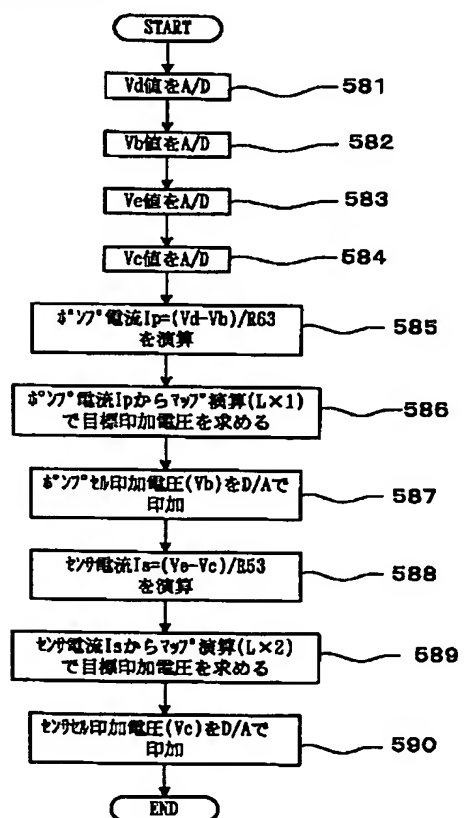
[Drawing 3]

(図3)



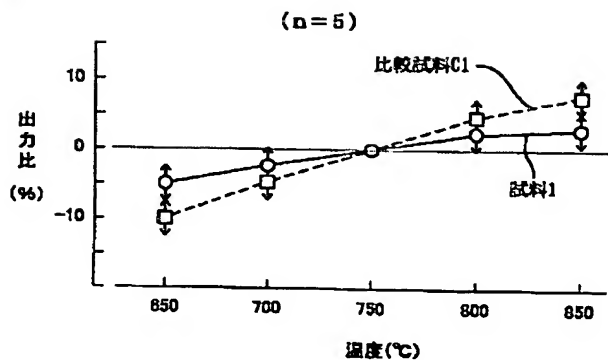
[Drawing 5]

(図5)

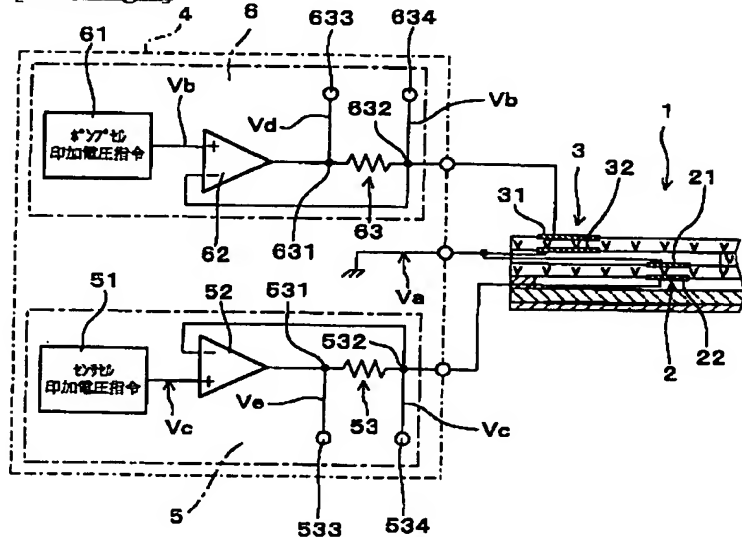


[Drawing 11]

(図11)

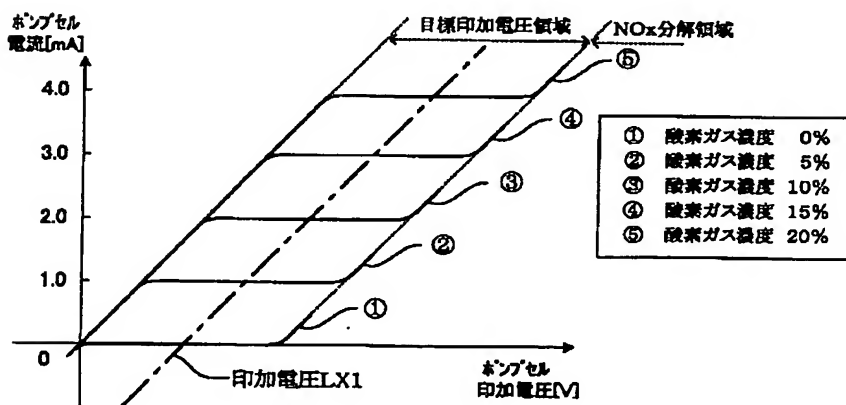


[Drawing 4]



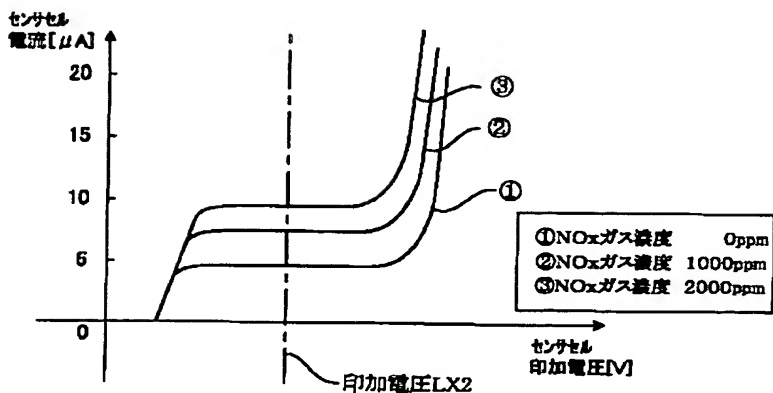
(図4)

[Drawing 7]

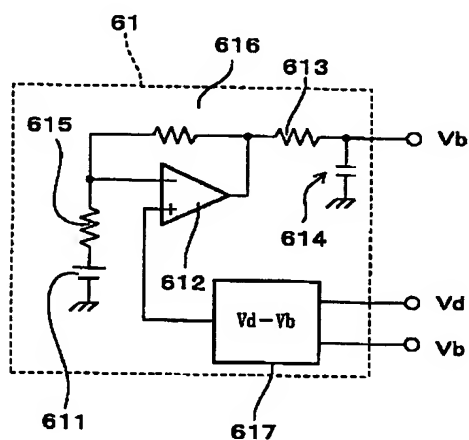


(図7)

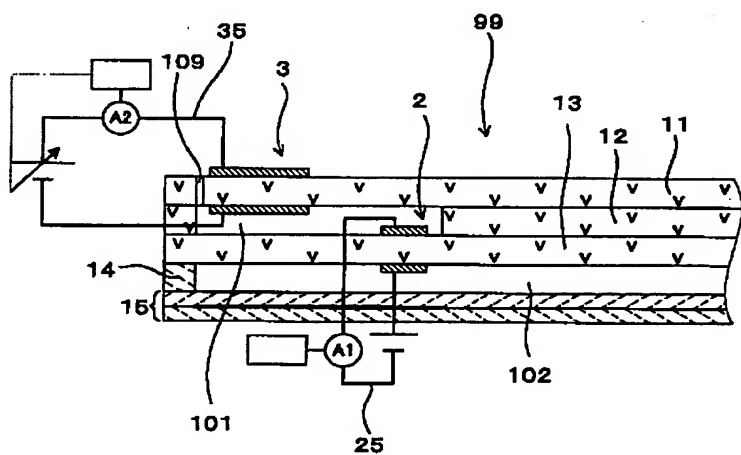
[Drawing 8]



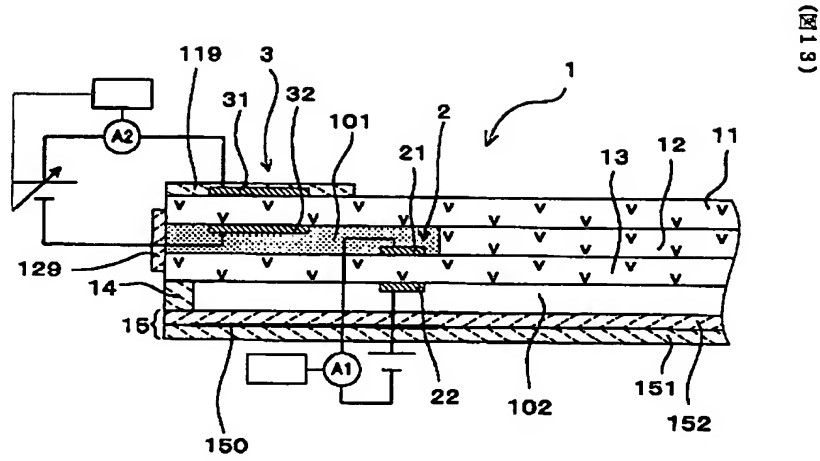
[Drawing 12]  
(図12)



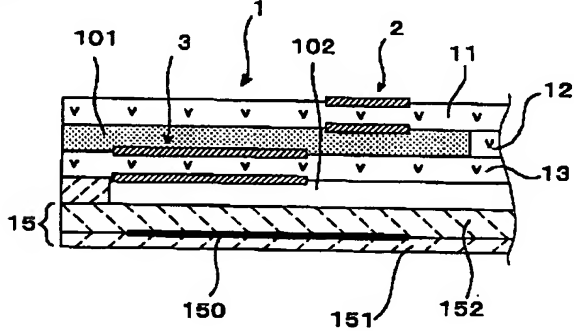
[Drawing 9]



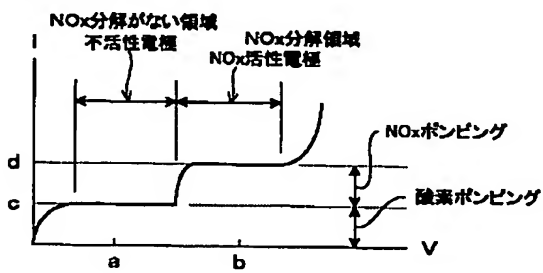
[Drawing 13]



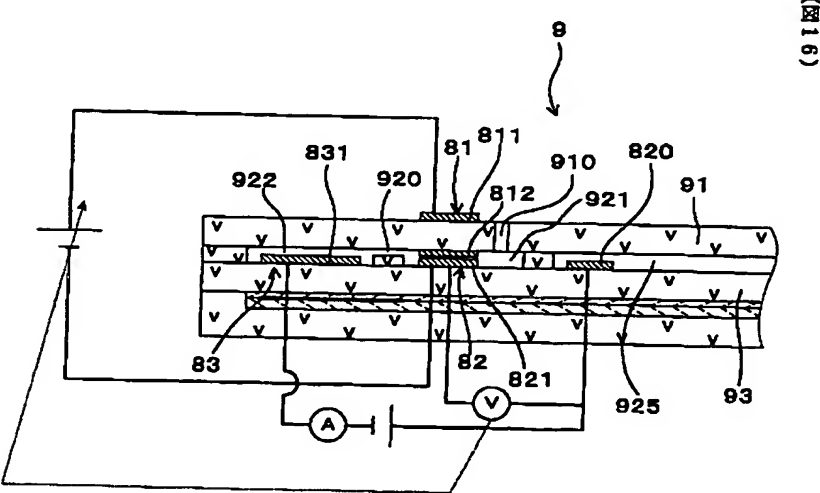
[Drawing 14]  
(図14)



[Drawing 15]  
(図15)



[Drawing 16]  
(図16)



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**